HAL
open science

Evolution de la microphysique du manteau neigeux. Surface spécifique et métamorphisme.

Loïc Legagneux

To cite this version:

Loïc Legagneux. Evolution de la microphysique du manteau neigeux. Surface spécifique et métamorphisme.. Géochimie. Université Joseph-Fourier - Grenoble I, 2003. Français. NNT : . tel-00701275

HAL Id: tel-00701275

https://theses.hal.science/tel-00701275

Submitted on 25 May 2012

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.

CENTRE NATIONAL DE LA RECHERCHE SCIENTIFIQUE

LABORATOIRE
DE GLACIOLOGIE
ET GEOPHYSIQUE
DE L'ENVIRONNEMENT

Associé à l'UNIVERSITE JOSEPH FOURIER-GRENOBLE I

Evolution de la microphysique du manteau neigeux. Surface spécifique et métamorphisme.

Loïc LEGAGNEUX

Thèse de doctorat de l'Université Joseph Fourier-Grenoble I
(Arrêtés ministériels du 5 juillet 1984 et 30 mars 1992)

Spécialité : Sciences de la Terre et de l'Univers
Date de la soutenance : 10 Octobre 2003

Composition du Jury :

M. Patrick Baussand	Président du Jury
M. Werner Kuhs	Rapporteur
M. Jean Suzanne	Rapporteur
M. Mark Jessell	Examinateur
M. Jean-Michel Missiaen	Examinateur
M. Florent Dominé	Directeur de Thèse

Laboratoire de Glaciologie et Géophysique de l'Environnement – CNRS
Tél (33) 04.76.82.42.00 – Fax (33) 04.76.82.42.01
54, Rue Molière – BP 96 – 38402 Saint Martin d'Hères Cedex France

Remerciements

C'est sans aucun doute la partie de la thèse la plus agréable, après le pot…

Le premier mot ira naturellement aux membres de mon jury qui ont bien voulu s'intéresser à mon travail et le jauger dans un délai très bref. Merci à Patrick Baussand d'avoir bien voulu présider mon jury de thèse, merci à Werner Kuhs et Jean Suzanne pour leur efficacité en tant que rapporteurs de cette thèse et merci à Mark Jessell et Jean-Michel Missiaen pour les remarques et questions instructives qu'ils ont formulées lors de la soutenance.

Toute ma reconnaissance va à Florent Dominé qui s'est montré exemplaire en tant que directeur de thèse. Sa clairvoyance, la justesse de ses observations et la finesse de ses analyses m'ont appris énormément sur le métier de chercheur. Nonobstant sa conception très personnelle du tact et de la diplomatie, j'ai spécialement apprécié ses talents de pédagogue, qu'il a courageusement essayé de me transmettre. Sa vivacité d'esprit et son entêtement nous ont valu de multiples débats constructifs et …passionnés. Enfin, son sens de l'humour et de la narration en font une personne très attachante avec laquelle j'ai partagé d'excellents moments.

Je remercie une fois de plus Werner Kuhs pour les nombreux échanges que nous avons pu avoir lors de ses passages à Grenoble, pour ses remarques, ses conseils, ses plaisanteries et …ses bières.

Merci également aux membres du CEN, en particulier Jean-Bruno et Frédéric dont les travaux ont influencé significativement la progression de cette thèse.

Je tourne maintenant mes pensées vers steph, axel, manu et toto, stakhanovistes de la goulotte, de la puff et de la dégaine, qui m'ont fait beaucoup rire et découvrir, de l'escalade au virage coupé, de Peter Pan à l'acétaldéhyde…Merci à JC pour ses petits plats et ses grosses blagues. Bons, bons souvenirs...

Et puis il y a les filles (grosses bises), soph', pat', marie-caro, delph', céline, nat'…quelques grammes de finesse dans ce labo de montagnards, sans oublier les autres thésards, moniteurs et DEA qui ont tous participé à l'ambiance dans laquelle s'est déroulée cette thèse.

Un gros merci à tout le personnel du laboratoire, de l'administration aux services techniques en passant par les permanents, qui ont bien évidemment joué un rôle essentiel tout au long de ce travail.

Enfin, merci à mes parents sans qui je ne serais jamais arrivé là et merci à ma puce pour sa présence et son dévouement jusqu'au dénouement.

Résumé

La présence d'une couverture neigeuse modifie localement la concentration de l'atmosphère en gaz traces. Ce constat récent a été confirmé par de nombreuses observations expérimentales et a attiré l'attention de la communauté scientifique sur les mécanismes physico-chimiques responsables des interactions air-neige. La quantification de ces mécanismes dépend largement de la connaissance de la surface spécifique (SS) de la neige qui représente la surface de glace accessible aux gaz. Ce paramètre indispensable était paradoxalement très mal connu au début de cette étude, en raison principalement des difficultés techniques liées à sa mesure. L'objectif de cette thèse était de déterminer la SS de la neige et de décrire son évolution sous l'effet du métamorphisme du manteau neigeux, c'est-à-dire sous l'effet des transformations morphologiques subies par la neige lors de son évolution post-dépôt.

Un dispositif expérimental de mesure de SS basé sur l'adsorption du méthane sur la glace à 77K a été mis au point ainsi qu'un protocole de mesure adapté aux contraintes imposées par le matériau neige. Plus de 300 mesures ont été réalisées, pour des valeurs de SS comprises entre 100 et 1540 $cm^2.g^{-1}$, avec une reproductibilité de 6% et une incertitude absolue estimée à 12%. Les premiers résultats ont permis de proposer une classification des types de neige en fonction de leur âge et de leur morphologie et une estimation de la SS a été proposée dans chaque classe. Une rapide observation visuelle permet ainsi d'estimer la SS à 40%.

L'effet du métamorphisme sur la SS a été étudié en conditions naturelles. La SS décroît au cours du temps, d'autant plus vite que la SS est forte et que la température est élevée. Le vent accélère la décroissance. Des observations de la morphologie des grains de neige au cours du métamorphisme ont été réalisées par microscopie optique et surtout électronique et ceci confirme les théories usuelles du métamorphisme et sont en accord avec un mécanisme de croissance des grains par nucléation de couches, limitée par la diffusion de la vapeur d'eau dans l'air. L'apparition inattendue de facettes aux angles vifs sous faibles gradients de température a été interprétée par un mécanisme de sublimation initiée à l'émergence de dislocations.

La décroissance de la SS en conditions isothermes a été étudiée en chambre froide à –4, -10 et –15°C. Cette décroissance est très bien reproduite par une fonction logarithmique de la forme $SS = B - A\,Ln\left(t + \Delta t\right)$, dans laquelle B est proche de la SS initiale et A représente la vitesse de décroissance de la SS. Une relation linéaire a été trouvée entre les paramètres A et B obtenus lors de 7 expériences à –15°C, qui suggère que la vitesse de décroissance de la SS peut être prédite à partir de sa seule valeur initiale. Les théories du mûrissement d'Ostwald en régime transitoire nous ont permis d'expliquer la décroissance logarithmique et de mettre au point un modèle numérique en champ moyen du métamorphisme isotherme. Ce modèle permet de calculer rapidement les flux de vapeur et les taux de croissance des grains de neige. Il reproduit l'évolution de la distribution de rayons de courbure de la neige, mais pas celle de la SS en raison d'une description trop sommaire de la géométrie de la neige.

Abstract

The presence of snow locally modifies the atmospheric concentrations of trace gases. This is confirmed by numerous and recent experimental observations that raised the interest of the scientific community on the physico-chemical processes involved in the air-snow interactions. Quantifying these mechanisms requires the knowledge of the Specific Surface Area (SSA) of snow, which is the surface area of snow accessible to gases. This basic parameter was poorly documented at the beginning of this study, essentially because it is very difficult to measure. The objective of this thesis consists in the measurement of the SSA of snow and in the understanding and modeling of its evolution during snow metamorphism (i.e. the morphological transformations of snow after deposition).

A specific experimental setup was designed to measure the SSA by adsorption of methane on ice at 77K and a protocol of measurement was defined to fulfill the specific conditions imposed by the snow. More than 300 SSA values were obtained, which ranged from 100 to 1540 $cm^2\ g^{-1}$, with a reproducibility of 6% and an accuracy estimated at 12%. The 176 first results allowed to build a classification of snow as a function of the age and morphology of the snow crystals and the SSA was estimated in each class. This allows to evaluate the SSA within 40% uncertainty in the first confidence level, from a simple optical observation.

The effect of metamorphism on the SSA of snow was studied in natural conditions. The SSA decreases with time, and this decrease is faster when the SSA or the temperature is high. Wind was observed to accelerates the SSA decrease. Optical and scanning electron microscopy observations were also made to understand the morphological changes associated to the decrase in SSA. Our observations confirm the usual theories of metamorphism and support the hypothesis that growth occurs by layer nucleation limited by the diffusion of water vapor in air. Unexpectedly, small, newly formed facets with sharp angles were detected, which was interpreted as sublimation initiated at emerging dislocations.

The rate of SSA decrease was studied during isothermal experiments at –4, -10 and –15°C. It is very well fitted by a logarithmic law of the form $SSA = B - A\,Ln\left(t + \Delta t\right)$, where B is close to the initial SSA and A represents the rate of SSA decrease. A linear relationship has been found between A and B from 7 experiments at –15°C which suggests that the rate of SSA decrease of snow may be predicted by just knowing its initial SSA. The theories of transient Ostwald ripening explain the logarithmic law and this framework was used to build a mean-field model of isothermal metamorphism. This model allows the rapid calculation of the water vapor fluxes and the growth rate of the snow grains. It reproduces the evolution of the distribution of the radius of curvature of snow under isothermal conditions but it cannot predict the SSA because of a too cursory description of the geometry of snow.

Table des Matières

Résumé

INTRODUCTION_____1

Le manteau neigeux et la chimie atmosphérique----------1

Importance de la microphysique de la neige----------3

Démarche adoptée et plan du manuscrit----------7

Quelques remarques----------8

Chapitre I : Etude du métamorphisme à l'échelle du manteau neigeux_____9

I.A/ Les techniques d'observation du manteau neigeux----------9

I.A.1/ Introduction : la difficulté d'étudier le manteau neigeux ……..9

I.A.1.a/ Un matériau complexe

I.A.1.b/ Des propriétés spécifiques

I.A.1.c/ Un matériau qui évolue

I.A.2/ Bibliographie……..11

I.A.2.a/ techniques d'observation usuelles

I.A.2.b/ la surface spécifique de la neige

I.A.2.c/ Mesure de surface spécifique par adsorption

I.A.3/ Mesures de surface spécifique : Article 1……..24

I.A.3.a/ résumé étendu

i/ Principe de la méthode

ii/ Optimisation

iii/ Artefacts

iv/ Reproductibilité et précision

v/ Mesures de surface spécifiques

vi/ Classement des données

I.A.3.b/ texte intégral

"Measurement of the specific surface area of 176 snow samples using methane adsorption at 77 K"

I.A.3.c/ compléments et conclusions

I.B/ Les campagnes d'observation du manteau neigeux----------47

I.B.1/ Bibliographie : le métamorphisme……..……47

I.B.1.a/ Les processus mécaniques

I.B.1.b/ Les processus Thermodynamiques

I.B.2/ Métamorphisme et surface spécifique : Article 2 et Article 3……61

I.B.2.a/ Résumé étendu

i/ Méthodes expérimentales (article 2)

ii/ Météorologie (article 2)

iii/ Mécanisme de formation du manteau neigeux (article 2)

iv/ Corrélation surface spécifique – microstructure (article 3)

v/ Evolution de la surface spécifique (article 3)

vi/ Impact sur la chimie atmosphérique

I.B.2.b/ Textes intégraux

"Structure, microphysics, and surface area of the Arctic snowpack near Alert during the Alert 2000 campaign"

"Evolution of the specific surface area and of crystal morphology of Arctic fresh snow during the Alert 2000 campaign"

I.C/ Conclusion----------95

Chapitre II : Etude approfondie du métamorphisme à l'échelle du grain_____97

II.A/ Forme des cristaux de neige et mode de formation----------97

II.A.1/ La structure cristalline I_h de la glace……97

II.A.1.a/ Le cristal parfait de structure hexagonale Ih

II.A.1.b/ Les défauts ponctuels

II.A.1.c/ Les défauts étendus

II.A.1.d/ La surface de la glace : approche continue

II.A.2/ Formes d'équilibre des cristaux de glace……..…105

II.A.2.a/ La surface d'un matériau cristallin : approche discrète

II.A.2.b/ L'énergie de surface

II.A.2.c/ La forme d'équilibre

II.A.3/ Formes de croissance des cristaux de glace……..…111

II.A.3.a/ Conditions de croissance des flocons de neige

II.A.3.b/ La forme des flocons de neige

II.A.3.c/ La diffusion de vapeur

II.A.3.d/ Les mécanismes de surface

II.A.3.e/ La forme des grains dans la manteau neigeux

II.B/ Apport de la microscopie électronique à balayage: Article 4----------124

II.B.1/ Résumé étendu……..…124

i/ Techniques expérimentales

ii/ Test des théories actuelles du métamorphisme du manteau neigeux

iii/ Formes d'équilibre des grains de neige

iv/ La formation de facettes sous faible sursaturation

II.B.2/ Texte intégral……..……132

"Snow metamorphism as revealed by Scanning electron microscopy"

II.C/ Conclusions----------149

Chapitre III : Evolution de la surface spécifique en conditions isothermes_____151

III.A/ Le mûrissement d'Ostwald----------151

III.A.1/ La théorie LSW……151
III.A.1.a/ Les hypothèses
III.A.1.b/ Quelques commentaires
III.A.1.c/ Les prédictions de la théorie LSW
III.A.2/ Extensions à la théorie LSW……..156
III.A.2.a/ Fraction volumique de solide non nulle
III.A.2.b/ Régime non transitoire
III.A.2.c/ Divers

III.B/ Résultats et interprétation : Article 5 ----------158

III.B.1/ Résumé étendu……159
i/ Techniques expérimentales
ii/ Evolution temporelle de la surface spécifique
iii/ Approche théorique
iv/ Prédiction de l'évolution temporelle de la surface spécifique
III.B.2/ Texte intégral……166

"Grain growth theories and the isothermal evolution of the specific surface area of snow"

III.B.3/ Complément et conclusions……..187
III.B.3.a/ Expérience d'évolution isotherme sous vide d'air
III.B.3.b/ Conclusions

III.C/ Modèle de métamorphisme isotherme : Article 6----------190

III.C.1/ Résumé étendu……190
III.C.1.a/ Type de modèle
III.C.1.b/ Calcul du taux de croissance d'un grain de rayon R_c
III.C.1.c/ Résultats
III.C.2/ Texte intégral……198

"A mean-field model of the isothermal metamorphism of dry snow"

III.D/ Résumé----------221

Conclusion et perspectives_____223

Annexe A_____229

Annexe B_____231

Annexe C_____235

Annexe D 237

Annexe E 239

Annexe F 243

Références bibliographiques 253

INTRODUCTION

Le manteau neigeux et la chimie atmosphérique

L'eau est un composé commun à la surface de la terre, présent aussi bien sous forme gazeuse, liquide que solide. La phase glace représente 45% de la masse des nuages sous forme de cristaux de neige (Van de Veen, 1991). Leur forme témoigne des conditions dans lesquelles ils se sont formés, ce qui a suscité l'intérêt des météorologues (Kobayashi and Kuroda, 1987). C'est une fois déposés au sol que ces cristaux sont les plus facilement observables. L'extension de la couverture neigeuse en fait un sujet d'étude très accessible puisqu'elle représente jusqu'à 50% de la surface terrestre de l'hémisphère nord lors de l'hiver septentrional (Robinson et al., 1993). De nombreux domaines d'investigations scientifiques sont concernés par la présence de neige, depuis la prévision des avalanches, l'étude du climat présent ou passé, jusqu'à la chimie atmosphérique.

La neige et ses propriétés de résistance mécanique sont évidemment au cœur des travaux de prévision des avalanches (Colbeck, 1986, 1991 ; Brun et al., 1989, 1992 ; Arons and Colbeck, 1995). La neige subit des transformations au cours du temps, qui affectent la structure et la stabilité du manteau neigeux. L'ensemble des processus mécaniques ou thermodynamiques qui modifient la morphologie des grains de neige et leur agencement dans les couches de neige est dénommé « métamorphisme ». La compréhension du métamorphisme de la neige est donc la clé de la prévision des avalanches.

Le manteau neigeux est également étudié pour son impact climatique car la présence de neige modifie les échanges énergétiques entre le sol et l'atmosphère (Dickenson et al., 1987). La modélisation des flux de chaleur et de matière au sein du manteau neigeux a d'ailleurs suscité de nombreuses études (Brun et al., 1989, 1992 ; Jordan, 1991 ; Albert, 1996 ; Dang et al., 1997). L'albedo de la neige caractérise la fraction du rayonnement solaire réfléchie vers l'atmosphère. Il dépend fortement de la taille et de la forme des cristaux de neige (Schwander, 1999) et influe par conséquent sur le bilan d'énergie radiative à l'interface sol-atmosphère.

On sait de longue date que la glace des calottes polaires et des glaciers renferme des espèces chimiques sous forme dissoute ou piégées dans des bulles d'air. Les processus physico-chimiques qui ont conduit à leur incorporation et qui définissent *in fine* leur concentration dans la glace doivent être compris si l'on veut relier les concentrations mesurées dans les carottes de glace au signal atmosphérique (Legrand et Mayewski, 1997 ; McConnel et al., 1997, 1998). L'élaboration de la fonction de transfert air-neige est donc une étape nécessaire à la déconvolution du signal contenu dans les archives glaciaires (Jaffrezo et al., 1994 ; Dominé et al., 1995).

Ce n'est finalement que très récemment que la thématique des interactions air-neige a émergé. La communauté des chimistes de l'atmosphère s'interroge depuis peu sur l'impact du manteau neigeux sur la composition de l'atmosphère (Dominé et Shepson, 2002). On sait depuis la fin des années 1980 que les nuages de glace stratosphériques participent au cycle de destruction de l'ozone stratosphérique en catalysant des réactions hétérogènes (Solomon, 1988 ; Leu, 1988 ; Hanson et Ravishankara, 1992 ; Chu et al., 1993). Il est tentant d'établir un lien entre ce phénomène et celui de destruction totale de l'ozone observé au lever du soleil dans la couche limite marine des régions arctiques. (Bottenheim et al., 1986, 1990 ; Barrie et al., 1988, 1994 ; Mickle et al., 1989 ; Anlauf et al., 1994 ; Solberg et al., 1994). Ces épisodes de déplétion inexplicables à partir de la seule chimie en phase gaz ont été récemment interprétés par un mécanisme de réaction en chaîne activée par le manteau neigeux (Barrie et al., 1988 ; Jobson et al., 1994 ; Hausmann et Platt, 1994 ; Spicer et al., 2002). D'autres espèces chimiques que l'ozone telles que le formaldéhyde, l'acétaldéhyde, les NO_x et les HO_x affectent la capacité oxydante de l'atmosphère. Or il est prouvé que la présence de neige modifie significativement leurs concentrations atmosphériques. Des écarts importants ont ainsi été relevés par Dominé et Shepson (2002) entre les concentrations mesurées et celles calculées au dessus de surfaces enneigées (Tableau I).

Table 1. *Concentrations d'espèces gazeuses mesurées ou calculées à Alert, fin avril 2000, comparées aux prédictions de modèles qui ne prennent en compte que la chimie en phase gaz. (1 ppbv = 1nmole/mole d'air ; 1000 pptv = 1ppbv).*

Espèces	Valeurs mesurées au dessus de la neige	Prédictions d'un modèle de chimie atmosphérique (Grannas et al., 2002)
HCHO	200 pptv	70 pptv
CH_3CHO	80 pptv	40 pptv
NO_x	25 pptv	1 pptv
HONO	20 pptv	1 pptv
OH	0.03 pptv*	0.003 pptv
HO_2	3.7 ppt*	0.9 ppt
O_3	0.07 ppb	30-45 ppbv
Hg^0	0.02 pptv	0.17 pptv

*Calculé dans Yang et al. (2002)

Importance de la microphysique de la neige

Mon travail s'inscrit dans le contexte émergent de la chimie atmosphérique où l'impact du manteau neigeux est pour l'instant très mal connu. L'identification des mécanismes impliqués dans les interactions air-neige et leur quantification sont nécessaires pour évaluer la composition de l'atmosphère en présence d'une couverture neigeuse. Cette tâche est rendue complexe par la simultanéité et la diversité des processus à prendre en compte qui incluent essentiellement i/ des équilibres d'adsorption/désorption, ii/ des équilibres de solubilité, iii/ des réactions chimiques et iv/ l'évolution morphologique de la neige (Dominé et Shepson,2002).

i/ adsorption

Certaines molécules présentent une affinité pour la surface de la glace où elles peuvent se fixer par des mécanismes d'adsorption. En permanence, des molécules frappent la surface et s'y fixent pendant que d'autres sont relarguées vers la phase vapeur. Un équilibre dynamique relie donc la pression partielle du gaz au taux de recouvrement de la surface par les molécules adsorbées, c'est-à-dire à la fraction de la surface qu'elles recouvrent. Parmi les gaz qui semblent s'adsorber facilement à la surface de la glace, on peut citer HNO_3 (Abbatt, 1997), l'acétaldéhyde (Houdier et al., 2002) voire même l'acétone (Dominé et Rey-Hanot, 2002). L'énergie d'adsorption de l'acétone évaluée à -55 kJ/mol semble quantitativement trop faible pour expliquer par les seuls phénomènes d'adsorption la fonction de partition air-neige de ce composé. Elle y participe cependant de façon certaine et on ne peut exclure qu'elle joue un rôle prépondérant pour d'autres molécules.

Quantifier ce processus impose de connaître la pression partielle du gaz, la température, l'énergie d'interaction entre la glace et l'adsorbat et surtout la surface de neige effectivement accessible aux molécules. Cette surface est quantifiée en mesurant la surface spécifique de la neige définie comme la surface accessible au gaz par unité de masse et exprimée en $cm^2.g^{-1}$, compte tenu des faibles valeurs observées pour la neige. La surface spécifique SS est indispensable pour déterminer la concentration X_{ads} d'un composé trace adsorbé, en fonction de la pression partielle du gaz P et de la température T:

$$X_{ads} = \lambda \,.\, SS \,.\, P \,.\, \exp\left(\frac{-\Delta H_{ads}}{RT}\right) \qquad \text{(Intro.1)}$$

où λ est une constante, R est la constante des gaz parfaits et ΔH_{ads} est l'enthalpie d'adsorption du gaz sur la glace.

ii/ solubilité

Certains composés sont fortement solubles dans la glace comme HCl ou HNO_3 (Dominé et Thibert, 1996). De récentes observations de Perrier et al. (2002) suggèrent que le formaldéhyde contenu dans la neige s'y trouve intégralement sous forme de solution solide. D'autres espèces sont peu solubles dans la glace mais peuvent y être incorporées et piégées lors de la formation des cristaux dans les nuages. C'est le cas notamment de l'acétaldéhyde qui est partiellement dissous

dans le volume des cristaux de neige (Houdier et al., 2002). Une fois la couche de neige formée, les concentrations des espèces dissoutes dans la glace évoluent vers un état d'équilibre qui dépend de la solubilité du gaz dans la glace, de la pression partielle du gaz dans l'air interstitiel du manteau neigeux et de la température.

Le retour à l'équilibre s'effectue par diffusion des molécules à travers le réseau cristallin de la glace. La vitesse de diffusion dépend des interactions molécule dissoute-glace, de la température mais aussi des tailles et formes des cristaux de neige qui vont fixer les distances de diffusion. L'équilibre de dissolution ne sera donc établi entre la neige et l'air interstitiel du manteau neigeux, que si la vitesse de diffusion est suffisamment grande par rapport à la distance à parcourir. A ce titre, la surface spécifique est un paramètre intéressant puisqu'elle donne une idée du degré de division de la neige, donc de la taille des structures et de la distance à parcourir par diffusion pour retourner en phase gaz. Dans le cas élémentaires de particules sphériques, la surface spécifique est ainsi inversement proportionnelle au rayon de courbure R_c:

$$SS = \frac{3}{\rho R_c} \qquad \text{(Intro.2)}$$

avec ρ=0.917 la densité de la glace. Enfin, après avoir diffusé en phase glace, les molécules doivent encore sortir des cristaux. Le flux de diffusion à travers l'interface gaz-glace est là aussi directement proportionnel à la surface spécifique.

iii/ réactions hétérogènes

Hormis ces processus physico-chimiques de stockage-déstockage de gaz traces, des réactions chimiques peuvent avoir lieu dans la phase condensée ou en surface de la glace où les gaz adsorbés peuvent intervenir dans des réactions hétérogènes. La relative perméabilité du manteau neigeux au rayonnement solaire (Simpson et al., 2002) se traduit par des réactions photolytiques, comme par exemple la photolyse de l'ion nitrate (Honrath et al., 2000) et la production de formaldéhyde ou d'haloalkanes (Sumner and Shepson, 1999 ; Swanson et al., 2002). Or la photolyse de l'ion nitrate génère des NO_x (NO et NO_2) qui conduisent à une importante production du radical OH, principal oxydant de l'atmosphère (Davis et al., 2001). Le manteau neigeux devient alors un puits de matière pour les réactifs et une source de matière pour les produits de ces réactions. Ces derniers peuvent à leur tour être incorporés dans la neige par adsorption ou solubilisation ou être réémis dans l'atmosphère. Les grandeurs d'intérêt pour une étude quantitative de ces processus sont ici les pressions partielles des réactifs, les vitesses de réaction, les rendements quantiques de photolyse, la solubilité ou l'énergie d'adsorption des gaz traces et encore une fois la surface spécifique de la neige. Les concentrations des gaz adsorbés qui interviennent dans les réactions hétérogènes sont en effet directement proportionnelles à la surface disponible.

iv/ métamorphisme

Les considérations ci-dessus ébauchent un schéma déjà très complexe des interactions air-neige. La plus grande difficulté réside pourtant dans le fait que le manteau neigeux n'est pas figé dés lors que la chute de neige prend fin, mais est au contraire en perpétuelle évolution. Dés maintenant, nous soulignons le rôle central des flux de vapeurs d'eau qui remobilisent massivement la quantité de matière du manteau neigeux, c'est-à-dire l'eau, bien sûr, mais aussi tous les gaz traces qui sont incorporés dans la neige, en surface ou en volume. Le métamorphisme intervient donc à double titre dans les interactions air-neige. De façon directe, il remobilise la vapeur d'eau et les gaz traces et les réinjecte dans le circuit atmosphérique. De façon indirecte, il modifie la morphologie des cristaux de neige, donc la surface spécifique de la neige et par conséquent la capacité d'interaction du manteau neigeux avec l'atmosphère.

La description et la modélisation du métamorphisme du manteau neigeux seront abordés tout au long de ce travail. Comme nous le verrons en détail, l'intensité du métamorphisme dépend des conditions météorologiques (Colbeck, 1982), mais aussi très fortement de la morphologie du manteau neigeux et en particulier de la surface spécifique de la neige (Sokratov, 2001).

L'impact du manteau neigeux sur les concentrations atmosphériques des gaz traces est la résultante des contributions de tous ces processus élémentaires. Il est donc nécessaire de les décrypter individuellement, si l'on veut comprendre et prédire l'effet du manteau neigeux dans une situation quelconque où tous ces processus interviennent simultanément. Or ils dépendent fortement de la structure et de la morphologie de la neige et en particulier d'un paramètre clé : la surface spécifique. Les propriétés microphysiques de la neige résultent en effet de sa nature de matériau divisé qui lui procure un fort potentiel d'interaction (Figure Intro.1). Ce potentiel d'interaction peut être quantifié par la surface spécifique de la neige. Les métamorphoses de la neige peuvent modifier considérablement cette structure (Figure Intro.2) et donc la valeur de la surface spécifique.

Par conséquent, deux objectifs doivent être atteints pour prédire de façon quantitative l'impact du manteau neigeux sur la concentration des gaz traces dans l'atmosphère. Le premier concerne la réponse d'un manteau neigeux à son environnement chimique du fait de sa nature de matériau divisé. Cette réponse repose en particulier sur la surface spécifique de la neige qu'il faut donc quantifier. Le second objectif concerne la réponse du manteau neigeux à son environnement physique, c'est-à-dire à l'effet du métamorphisme, qui encore une fois concerne aussi bien la remobilisation des gaz traces stockés dans la neige, que la modification de la surface spécifique de la neige.

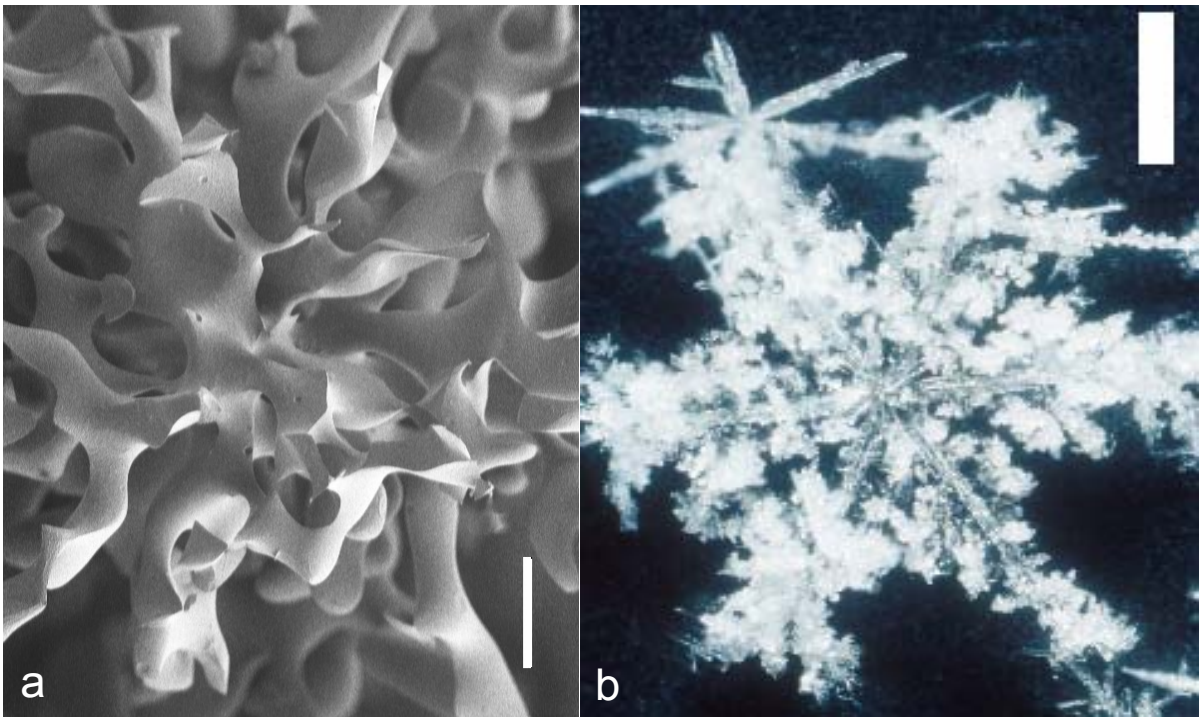


Figure Intro.1 : *Cristaux de neige très divisés observés par microscopie a) électronique (Barre d'échelle : 100 μm) et b) optique (Barre d'échelle : 1 mm).*

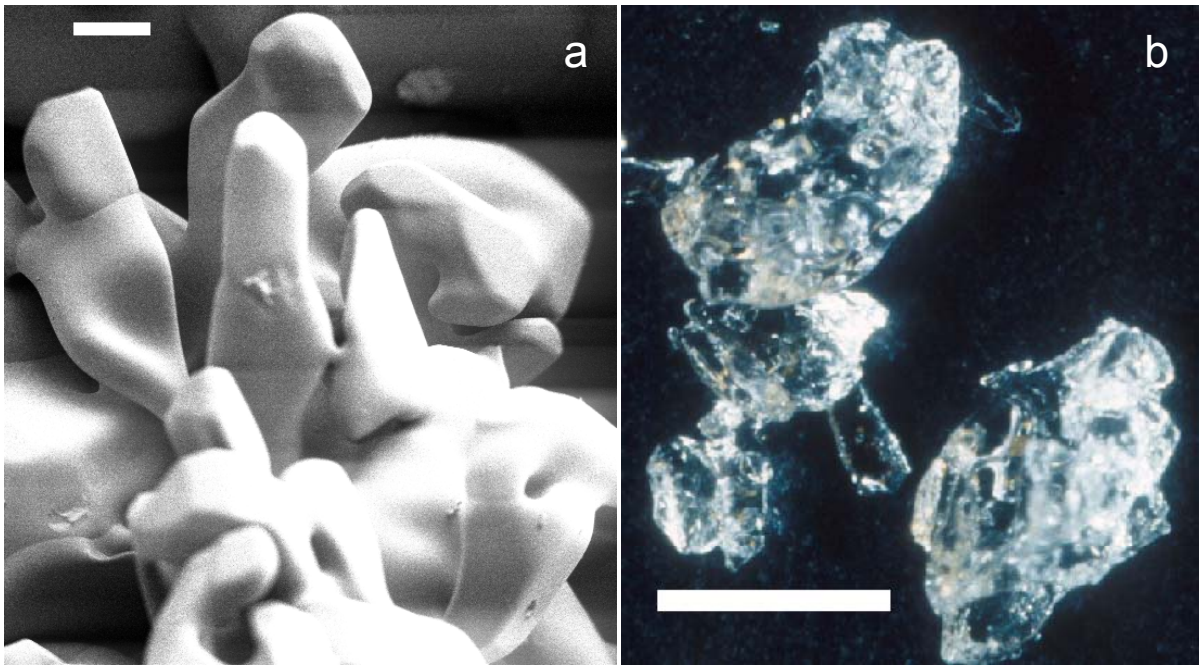


Figure Intro.2 : *Cristaux de neige transformée observés par microscopie a) électronique (Barre d'échelle : 100 μm) et b) optique (Barre d'échelle : 1 mm).*

Démarche adoptée et plan du manuscrit

L'objectif ultime de ce travail était d'élaborer un modèle physique d'évolution de la surface spécifique du manteau neigeux, basé sur des grandeurs physiques mesurables. Le déroulement de la thèse a donc été scindé en trois étapes. 1/ Tout d'abord, il fallait observer *in situ* l'évolution de la surface spécifique du manteau neigeux, pour comprendre et quantifier l'impact du métamorphisme et en identifier les principaux rouages et paramètres. 2/ Des expérimentations de laboratoire devaient ensuite permettre de quantifier l'influence des principaux paramètres sur le métamorphisme et la décroissance de la surface spécifique. 3/ La modélisation faisait l'objet de la troisième étape.

Le plan adopté est chronologique car cette structure se prête bien à la progression linéaire de la thèse. La première étape de ce travail est une approche bibliographique de la neige en tant que matériau divisé et du manteau neigeux. Il s'agissait en particulier de choisir une grandeur physique mesurable qui rende compte des propriétés microscopiques de la neige. D'autres enjeux de cette étude bibliographique étaient de rassembler des informations sur le métamorphisme, les théories de croissance des cristaux de neige ou d'autres matériaux et les modèles de manteau neigeux. Par souci de fluidité, toutes ces considérations bibliographiques seront distillées au fur et à mesure du manuscrit plutôt que dans un chapitre préliminaire unique.

Une carence manifeste de la littérature en données expérimentales fiables sur la surface spécifique de la neige nous a conduits à mettre au point une méthode analytique de mesure de surface spécifique, adaptée au matériau neige et décrite dans le chapitre **I.A/**. Nous avons ensuite participé à plusieurs campagnes de mesures sur le terrain qui nous ont permis d'observer par nous même l'action du métamorphisme sur des manteaux neigeux polaires et alpins où les conditions d'évolution sont très différentes. L'analyse des données recueillies, nos observations de la morphologie des cristaux de neige et du manteau neigeux dans son ensemble, nous ont permis d'identifier certains des paramètres qui contrôlent le métamorphisme pour les étudier ultérieurement dans des conditions contraintes en laboratoire. Le chapitre **I.B/** est dévolu à la description de ces observations de terrain.

La multiplicité des facteurs qui influencent l'évolution des propriétés microphysiques du manteau neigeux met en évidence les limites des campagnes de terrain pour accéder à une compréhension phénoménologique du métamorphisme. La compréhension approfondie du métamorphisme ne peut pas émerger d'une étude globale du manteau neigeux mais doit s'appuyer sur l'analyse détaillée des flux de vapeur à l'échelle des grains de neige. Pour observer les changements de morphologie des grains de neige, nous avons donc eu recours à la microscopie électronique à balayage (MEB). La qualité des images MEB a significativement accru nos possibilités d'analyse des transformations morphologiques et de leur interprétation en termes de processus métamorphiques. Nous avons également entrepris des expérimentations plus ciblées en laboratoire où les conditions d'évolution de la neige sont plus contraintes et mieux maîtrisées. Pour simplifier à l'extrême les phénomènes en jeu, nous avons réalisé des expériences en conditions isothermes et en

milieu fermé. La présentation de ces observations microscopiques et des expérimentations de laboratoire à l'échelle du grain de neige font l'objet du chapitre **II./**.

Le métamorphisme de la neige en conditions isothermes s'apparente fortement aux phénomènes de croissance de grains. De nombreuses théories ont été élaborées sur ce sujet par les métallurgistes et les céramistes. L'étude de ces théories nous a permis de montrer de nombreuses analogies entre les comportements de la neige et des autres matériaux. Nous avons tenté d'adapter ces théories à la modélisation de l'évolution structurale des grains de neige en conditions isothermes. Nous avons donc élaboré un modèle très simple de couche de neige pour tenter de reproduire nos observations du métamorphisme isotherme. Ces simulations ont une valeur prédictive modeste mais satisfaisantes en regard de la simplicité du modèle physique sous-jacent. L'aspect théorie et modélisation qui constitue le but ultime de cette thèse est traité dans le chapitre **III./**. La conclusion met en valeur les principaux résultats et les perspectives ouvertes par ce travail.

Quelques remarques

Mis a part un intérêt indéniable pour la chimie atmosphérique, l'étude du manteau neigeux contribue à la compréhension des mécanismes de croissance des cristaux de neige (Kobayashi and Kuroda, 1987). Il est l'objet en soi de nombreuses recherches (Arons and Colbeck, 1995 ; Brun et al., 1989, 1992), dont l'objectif est davantage lié à l'étude des propriétés mécaniques et à la prévision des avalanches. C'est donc un sujet multidisciplinaire de part la diversité de ses applications et des collaborations que nous avons pu établir au cours de ce travail.

Ces trois années de thèse, s'inscrivent dans la continuité des recherches orientées sur cette thématique par Florent Dominé, à la suite des contributions de Laurent Chaix, Laurence Rey-Hanot et surtout Axel Cabanes. J'ai notamment travaillé en collaboration étroite avec Axel pendant plus de deux ans, ce qui implique un recoupement inévitable de nos activités, essentiellement dans le cadre du chapitre **I./**. Thomas Lauzier et Anne-Sophie Taillandier ont apporté une aide considérable dans l'obtention des résultats expérimentaux en conditions isothermes. Ce travail en équipe nous a permis d'accumuler une grande quantité de données dans un domaine quasiment inexploré. La publication d'articles scientifiques était doublement nécessaire, à la fois pour répondre au besoin de données sur le manteau neigeux exprimé par la communauté de la chimie atmosphérique et pour susciter la curiosité envers ce domaine de recherche prometteur.

Le souci de valoriser le temps et les efforts consacrés à la rédaction de ces articles nous a conduits à adopter le format de la « Thèse-articles ». Pour devancer la principale critique adressée à ce mode de rédaction, à savoir son manque de continuité, nous proposerons systématiquement avant chaque article un résumé étendu destiné à en synthétiser les principaux résultats.

Chapitre I

Etude du métamorphisme à l'échelle du manteau neigeux

Dans ce premier chapitre, nous cherchons à obtenir des renseignements quantitatifs fiables sur la capacité du manteau neigeux à influencer la composition chimique de l'atmosphère. Comme le manteau neigeux évolue au cours du temps, il ne suffit pas d'en donner une description instantanée, mais il faut également comprendre son évolution sous l'effet du métamorphisme. L'essentiel de nos efforts est donc consacré à la mesure de la surface spécifique de la neige et à la compréhension du métamorphisme. Dans la partie **I.A/**, nous expliquons comment nous observons et caractérisons le manteau neigeux et ses transformations, en insistant sur la mesure de la surface spécifique. Dans la partie **I.B/**, nous exposons les résultats de plusieurs campagnes de terrain, en détaillant particulièrement les mécanismes d'évolution du manteau neigeux, c'est-à-dire le métamorphisme.

I.A/ Les techniques d'observation du manteau neigeux

Le manteau neigeux est un matériau difficile à observer. Une brève section introductive (**I.A.1/**) en explique les raisons et justifie l'éventail des techniques utilisées pour s'y adapter (**I.A.2/**). La présentation du dispositif de mesure de surface spécifique que nous avons mis au point et des premiers résultats fait l'objet de la section **I.A.3/**.

I.A.1/ Introduction : la difficulté d'étudier le manteau neigeux

I.A.1.a/ Un matériau complexe

Qu'il soit saisonnier ou pluriannuel, le manteau neigeux se forme par accumulation de neige, au fur et à mesure des chutes de neige. Lorsque les températures restent positives suffisamment longtemps, la neige fond et la couverture de neige est dite saisonnière. Lorsqu'elle ne fond pas intégralement, la neige s'accumule avec celle des années précédentes pour former le névé, un manteau neigeux pluriannuel. Notre étude s'intéresse essentiellement aux manteaux neigeux saisonniers.

Les flocons de neige ont des formes et tailles très variées (Kobayashi et Kuroda, 1987). Si les conditions météorologiques restent stables pendant la chute, ils forment, en s'empilant, des couches de neige relativement homogènes: le manteau neigeux est stratifié (Seligman, 1936 ; Colbeck, 1991). Les couches de neige s'empilent généralement verticalement, sauf par vent fort. La direction verticale est donc privilégiée par rapport au plan horizontal : le manteau neigeux est anisotrope. Cette anisotropie est une conséquence directe de la structure stratifiée. Les propriétés géométriques et structurales diffèrent d'une couche de neige à l'autre. Le manteau neigeux pris dans son ensemble est donc un matériau hétérogène. Enfin, les flocons ne s'imbriquent pas exactement pour former des cubes de glace compacte, mais ils emprisonnent une grande quantité d'air : le manteau neigeux est donc un matériau poreux.

Etudier un matériau hétérogène et anisotrope est une tâche délicate, car des propriétés élémentaires telles que la densité ou la surface spécifique, ne se résument pas à une grandeur scalaire unique (Arons et Colbeck, 1995). C'est de plus un matériau poreux, donc biphasique, dont les propriétés physiques varient fortement avec l'agencement et la morphologie des grains. Nous allons voir que la façon dont le manteau neigeux réagit à son environnement physique dépend fortement des propriétés individuelles et de l'agencement des couches de neige.

I.A.1.b/ Des propriétés spécifiques

La porosité du manteau neigeux joue un rôle central dans l'établissement des flux de matière et d'énergie au sein du manteau neigeux et finalement entre le manteau neigeux et son environnement, c'est-à-dire le sol et l'atmosphère. Les solides, en effet, conduisent beaucoup mieux la chaleur que les gaz. Comme la neige est constituée de glace et d'air, sa conductivité thermique dépend fortement de sa porosité (Sturm et al., 1997). La porosité des neiges saisonnières varie de 0,99 à 0,45 (Narita, 1971 ; cette étude, article 1) et leur conductivité thermique varie donc conjointement de 0,025 à 0,56 $W.m^{-1}.K^{-1}$ d'après la formule proposée par Sturm et al. (1997). Les flux de chaleur à travers une neige peu dense sont donc environ 20 fois plus faibles qu'à travers une neige dense (Figure I.1).

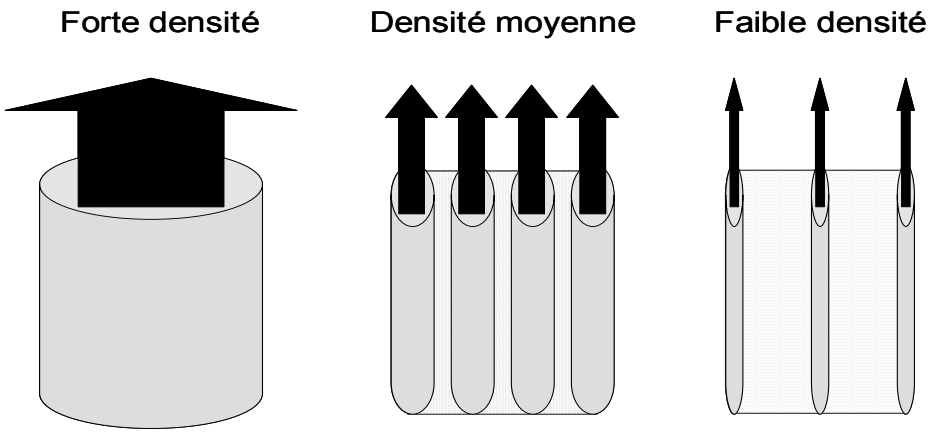


Figure I.1 : *Effet de la densité sur le transport de la chaleur. La glace, bon conducteur thermique, est figurée par des cylindres et l'air interstitiel, bon isolant, en pointillés. Les neiges denses conduisent mieux la chaleur que les neiges peu denses.*

Le manteau neigeux est chauffé à sa base par le flux géothermique et il échange de la chaleur avec l'atmosphère à la surface, notamment par rayonnement. Ces flux de chaleur, associés à la mauvaise conductivité thermique du manteau neigeux, engendrent des déséquilibres thermiques : sauf conditions exceptionnelles, le manteau neigeux n'est pas un milieu isotherme, mais il est soumis à des gradients de température .

Enfin, la pression de vapeur saturante de la glace dépend fortement de la température (Pruppacher et Klett, 1978). Les gradients de température produisent donc des gradients de pression de vapeur d'eau. En réponse à ces gradients, des grains se subliment, d'autres croissent par condensation de vapeur d'eau et des flux de vapeur d'eau s'établissent au sein du manteau neigeux (Colbeck, 1982). L'intensité des flux de vapeur dépend de la structure de la neige. C'est la perméabilité qui mesure la résistance aux flux de vapeur à l'échelle d'une couche de neige (Albert, 1996). Ces flux de vapeurs entraînent des changements de morphologie des grains de neige.

I.A.1.c/ Un matériau qui évolue

L'étude déjà ardue du manteau neigeux est encore compliquée par sa faculté d'évoluer au cours du temps. Sous l'effet de conditions météorologiques fluctuantes, sous le poids des couches de neige supérieures, la neige subit des contraintes mécaniques et thermiques qui modifient la morphologie des grains de neige et la structure des couches de neige (Colbeck, 1982, 1997). A ceci s'ajoute une difficulté supplémentaire : toute les couches de neige n'évoluent pas de la même façon pour au moins deux raisons. La première raison est que les couches de neige ont des caractéristiques différentes et que chaque couche de neige répond à une sollicitation donnée en fonction de ses propres caractéristiques. La seconde est que chaque couche de neige subit des contraintes différentes du fait de sa localisation au sein du manteau neigeux et de l'effet des autres couches.

Chaque couche de neige influence les conditions dans lesquelles évoluent les autres couches de neige. Il serait donc nécessaire, dans une étude exhaustive, de connaître les propriétés physiques de chaque couche, comme la densité ou la perméabilité. Ces propriétés dépendent de la structure des couches de neige qui évolue sous l'effet du métamorphisme. Les transformations morphologiques sont une conséquence du métamorphisme. Etudier la taille, la forme et l'agencement des cristaux dans une couche de neige renseigne donc également sur son histoire métamorphique (Colbeck et al., 1990). Notre objectif se limite ici à mesurer la surface spécifique de la neige et à corréler son évolution avec les transformations morphologiques des grains de neige au cours du métamorphisme. Nous décrivons donc les techniques utilisables pour atteindre ces objectifs.

I.A.2/ Bibliographie

Le travail expérimental peut être scindé en deux aspects. L'aspect observation générale de la structure du manteau neigeux et de la morphologie des cristaux est décrit dans la première sous-section (**I.A.2.a/**). L'aspect mesure de la surface spécifique est réservé aux sous-sections **I.A.2.b/** et

I.A.2.c/, consacrées respectivement à un état des lieux basé sur la littérature et à une description approfondie de la méthode de mesure par adsorption que nous avons retenue.

I.A.2.a/ techniques d'observation usuelles

i/ Les coupes stratigraphiques

La structure du manteau neigeux est stratifiée. Ceci impose d'étudier l'enchaînement et les propriétés individuelles de chaque couche. Pour cette raison, l'observation d'un manteau neigeux repose sur une stratigraphie, c'est à dire la schématisation d'une coupe verticale du manteau neigeux dont un exemple est présenté en Figure I.2. En mettant à jour l'alternance des couches de neige, il est possible de les identifier par leur épaisseur, leur teneur en eau liquide, leur densité, le type et la taille des cristaux de neige qui les composent.

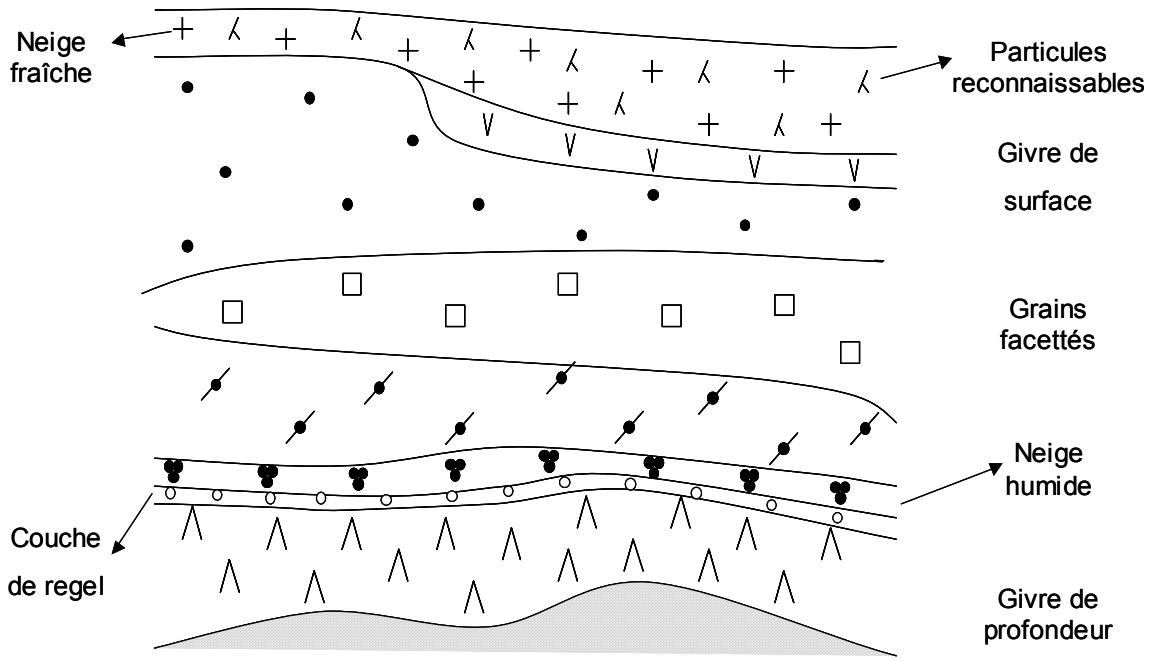


Figure I.2 : *Exemple de stratigraphie de manteau neigeux. Les couches de neige sont identifiées par des symboles caractéristiques de la forme des grains. La densité des couches et leur épaisseur ne sont pas mentionnées pour clarifier le schéma.*

La mesure de la teneur en eau liquide (TEL) est basée sur la différence de constante diélectrique entre la glace et l'eau (Denoth, 1994 ; Lundberg, 1997). Nous avons presque toujours travaillé sur des neiges sèches dont la TEL est nulle. La morphologie des grains de neige dans une couche de neige donnée est évaluée à l'œil nu ou à l'aide d'une loupe pour les plus petits grains. La Figure I.2 utilise l'essentiel des symboles classiques associés aux types de neige usuels (Colbeck et al., 1990). Cette observation permet également d'évaluer la taille moyenne des grains de neige. La densité est évaluée par pesée d'un volume connu de neige. Enfin, un profil de température vertical est relevé à intervalles réguliers. Ces techniques sont régulièrement appliquées pour évaluer la stabilité mécanique du manteau neigeux dans la prévision des avalanches (Gray et Male, 1981).

ii/ La taille des grains

Il est cependant plus difficile de définir une taille de grain caractéristique pour un échantillon de neige, qui plus est lorsque les grains sont non-sphériques (Gow, 1965 ; Underwood, 1970) ou sont reliés les uns aux autres par des joints de grains. Les Figures I.3a et I.3b illustrent la difficulté de définir une taille pour des grain non-sphériques ou pour un agglomérat de grains. Sur le terrain, cette taille moyenne est évaluée à la loupe, par comparaison avec une échelle graduée. Elle est souvent donnée par une fourchette de tailles. Plusieurs techniques permettent d'estimer une taille moyenne avec davantage de précision: a/ par tamisage de la neige, b/ à partir de photographies, c/ par tomographie de rayons X ou même d/ par une mesure de surface spécifique.

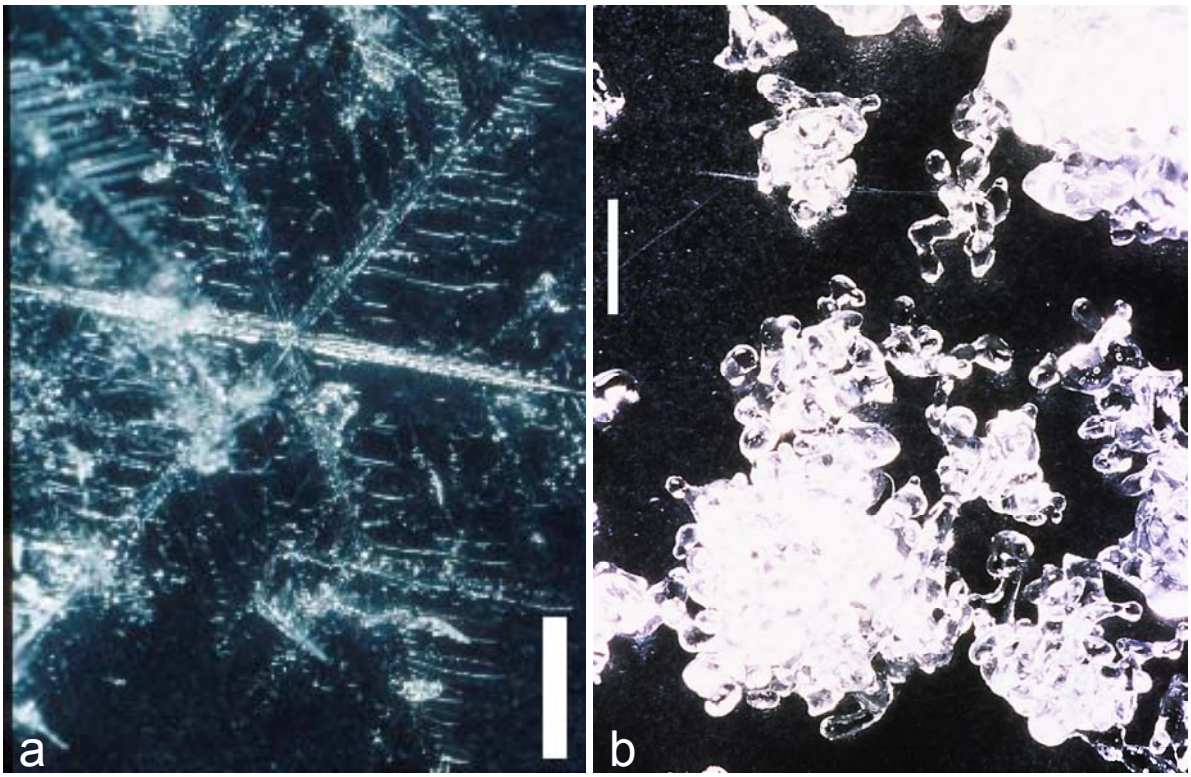


Figure I.3 : *Difficulté de définir une taille de grain pour a/ des cristaux très divisés et b/ des agglomérats de grains. Barres d'échelle : 1 mm.*

a/ les techniques de tamisage

Elles consistent à séparer les grains au moyens de tamis de plus en plus fins pour obtenir une distribution de taille de grains. Cette méthode, notamment utilisée par Granberg (1985), présente de nombreux inconvénients car elle demande du temps, elle ne s'applique ni à la neige humide ni à la neige fraîche, elle ne tient pas compte de la non-sphéricité des particules, sauf par une correction empirique au cas par cas, elle conduit à la rupture de joints de grains, voire de petites structures et surtout, sa résolution est faible.

b/ les méthodes photographiques

Les photographies sont prises soit sur des grains de neige supposés représentatifs de la couche de neige étudiée (Fassnacht et al., 1999 ; Dominé et al., 2001), soit sur des sections planes

(Perla et Dozier, 1986 ; Nishida et Narita, 1996) dont les propriétés bidimensionnelles sont extrapolées à 3 dimensions par un traitement mathématique appelé stéréologie (Underwood, 1970). Ces deux approches ne permettent pas d'étudier un grand nombre de grains, à moins d'y consacrer beaucoup de temps. La représentativité statistique de ces mesures est donc nécessairement limitée. En outre, des paramètres tridimensionnels sont déduits de données bidimensionnelles, ce qui n'est possible que pour des neiges isotropes où les cristaux n'ont pas d'orientation préférentielle. Ces méthodes restent donc entachées d'une incertitude importante.

c/ la tomographie de rayons X

La tomographie de rayons X consiste à reconstituer l'image d'un échantillon de neige en 3 dimensions, à partir de sa transmission aux rayons X suivant plusieurs angles d'incidence. La résolution sur la taille des structures détectées dépend de la longueur d'onde du rayonnement. Elle est voisine de 10 μm avec le rayonnement synchrotron utilisé par Brzoska et al. (1999) ce qui semble juste suffisant pour tenir compte de l 'existence de structures de quelques microns dans la neige fraîche (Figure I.4). Si cette méthode est *a priori* idéale pour étudier les propriétés structurales de la neige et proposer un rayon moyen pour les grains d'un échantillon, elle reste très lourde à mettre en œuvre car : i/ il faut une source de rayons X, ii/ les temps d'acquisition expérimentaux sont importants et iii/ le traitement informatique nécessaire à la reconstruction de l'échantillon et à l'extraction des données est également long et lourd et il augmente avec la résolution.

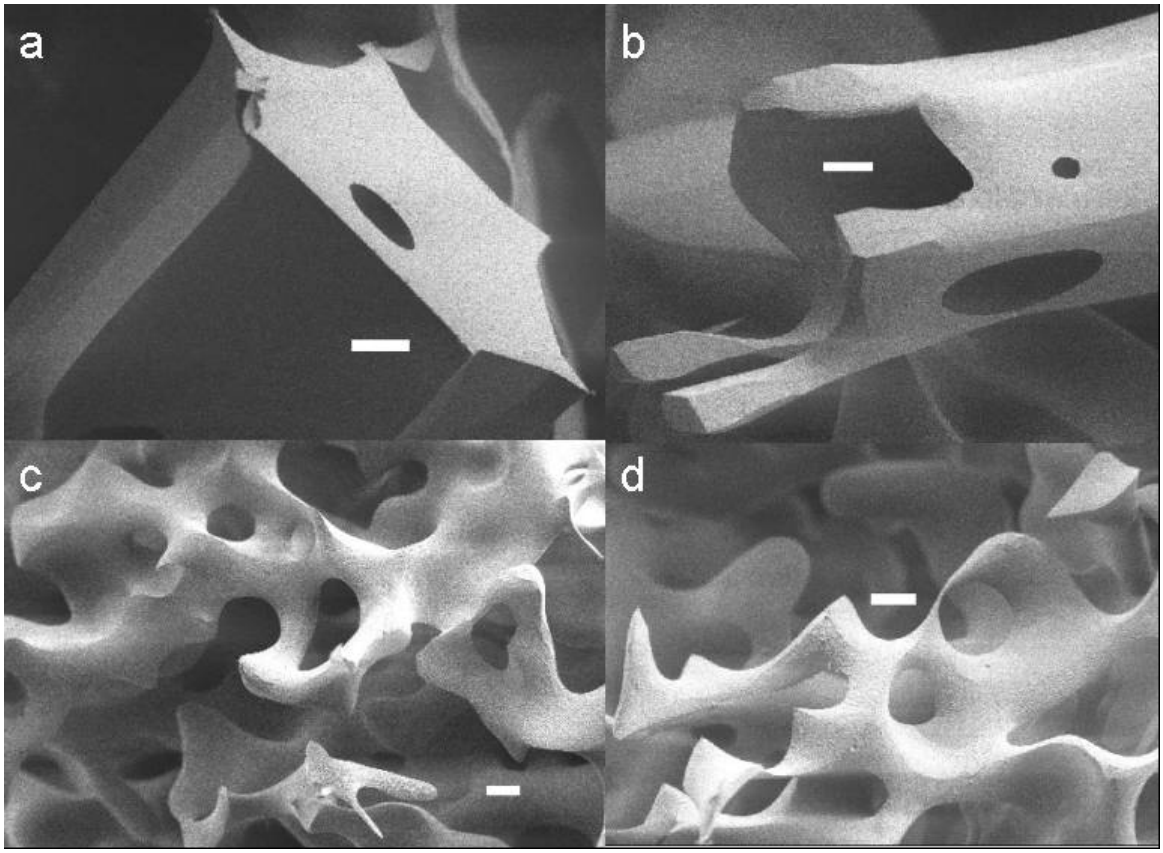


Figure I.4 : *Microstructures observées par microscopie électronique dans des échantillons de neiges fraîches. a) arêtes vives d'une colonne hexagonale, b) aiguille, c) et d) circonvolutions d'une neige récente. Barres d'échelle :20 μm.*

d/ à partir de la surface spécifique

Les techniques présentées ci-dessus sont soit imprécises, soit lourdes à mettre en place, soit coûteuse en temps. Il est possible de déterminer assez rapidement une taille de grains moyenne à partir de la surface spécifique d'un échantillon. En effet, dans le cas d'une sphère de glace de rayon R_c et de densité ρ, la surface spécifique $SS_{sphère}$ vaut :

$$SS_{sphère} = \frac{3}{\rho R_c} \qquad \text{(I.1)}$$

Si l'on extrapole ce raisonnement à des structures non sphériques, il faut faire intervenir un facteur de forme. Pour un cube d'arête a, par exemple, la surface spécifique SS_{cube} vaut :

$$SS_{cube} = \frac{6}{\rho a} \qquad \text{(I.2)}$$

Le facteur de forme serait ici égal à 2 en utilisant l'arête comme longueur de référence. La surface spécifique contient donc une information sur la taille moyenne des structures qui composent un échantillon. Nous n'avons pas besoin, dans cette étude, de connaître avec précision le rayon de courbure moyen des grains de neige, mais plutôt un ordre de grandeur qui nous permette de comparer deux couches de neige. Nous nous contenterons donc d'une estimation à partir de la surface spécifique, ou d'une rapide estimation à la loupe pour estimer la taille des grains.

L'étude de la stratigraphie du manteau neigeux a pour but de corréler l'évolution de la surface spécifique au métamorphisme. La possibilité de déterminer une taille moyenne de grain à partir de la surface spécifique d'un échantillon de neige n'est pas fortuite, mais souligne la correspondance étroite qui relie ces 2 grandeurs. Nous allons d'ailleurs voir dans la prochaine sous-section que les techniques de mesures utilisées jusqu'à présent pour mesurer la surface spécifique de la neige, coïncident souvent avec celles que nous venons de passer en revue pour mesurer la taille des grains.

I.A.2.b/ la surface spécifique de la neige

L'intérêt de connaître la surface spécifique pour étudier les interactions air-neige contraste avec le petit nombre d'études expérimentales et théoriques que nous avons relevées sur le sujet. En voici un résumé chronologique.

Adamson et al. (1967) ont mesuré les premières valeurs de surface spécifique de neige par adsorption d'azote à 77 K. Le premier échantillon a été prélevé durant une tempête de neige sur le Mont Gorgonio prés de Los Angeles à 8000 pieds d'altitude (environ 2400 m). Le second échantillon a été prélevé dans un champ près de Denver le lendemain d'une chute de neige. Ils rapportent des surfaces spécifiques valant respectivement 2000 $cm^2.g^{-1}$ et 13000 $cm^2.g^{-1}$. La même année, à l'aide d'un dispositif à adsorption également, Jellinek et Ibrahim mentionnent une surface spécifique de 77000 $cm^2.g^{-1}$ pour un échantillon de neige non caractérisé.

En 1971, Narita réalise une étude stéréologique assez complète sur différents types de neiges de densités inférieures à 0,55. Aucune donnée n'est disponible sur les neiges tombantes

vraisemblablement pour des raisons techniques. Malheureusement, sa publication est rédigée en japonais à l'exception du résumé et nous savons seulement qu'une centaine de valeurs comprises entre 60 et 750 $cm^2.g^{-1}$ ont été présentées et corrélées à la densité des échantillons.

Les travaux de Granberg (1985) concernent plusieurs manteaux neigeux saisonniers observés entre 1983 et 1984 aux environs de Schefferville au Québec. A l'aide d'une technique de tamisage automatique pour des mailles comprises entre 0,125 mm et 4 mm, il a mesuré les distributions de taille de grains en fonction de la profondeur. La surface spécifique a été calculée sur la base de ces distributions en appliquant un facteur multiplicatif de 1,5 pour prendre en compte la non sphéricité des grains. Il fait état de surfaces spécifiques comprises entre 60 $cm^2.g^{-1}$pour les couches profondes et 200 $cm^2.g^{-1}$pour les couches superficielles.

Chaix et al. (1996) ont mesuré la surface spécifique d'une neige fraîche par adsorption de méthane à 77K. Ils reportent une valeur de 570 $cm^2.g^{-1}$ pour une neige prélevée pendant sa chute à –2°C.

Récemment, Hoff et al. (1998) ont mesuré, pour 6 échantillons de neiges fraîches, des surfaces spécifiques comprises entre 600 $cm^2.g^{-1}$et 3700 $cm^2.g^{-1}$. Ils ont obtenu ces résultats à l'aide d'un appareil commercial, par adsorption d'azote sur la glace à 77K. A titre de comparaison, ils ont évalué les dimensions de cristaux observés en microscopie optique par Hobbs (1974) et Pruppacher et Klett (1978) et de fines microstructures, comme celle engendrées par le givrage, observées en microscopie électronique par Wergin et al. (1995). Leurs estimations de surface spécifique sur les bases de ces images s'étendent de 300 $cm^2.g^{-1}$ à 8000 $cm^2.g^{-1}$, voire 10000 $cm^2.g^{-1}$ en présence de givre.

En combinant des techniques d'analyse d'image et des descriptions statistiques de la géométrie des cristaux de neige (Pruppacher et Klett, 1978 ;Auer and Veal, 1970), Fassnacht et al. (1999) ont estimé entre 900 $cm^2.g^{-1}$ et 3300 $cm^2.g^{-1}$ les surfaces spécifiques de 50 cristaux dendritiques photographiés par Bentley et Humphries (1931).

Hanot et Dominé (1999) ont constaté une décroissance de la surface spécifique au cours du temps de 22500 $cm^2.g^{-1}$ à 2500 $cm^2.g^{-1}$, par une technique d'adsorption de méthane à 77K.

La tomographie de rayon X a été développée beaucoup plus récemment et n'a été utilisée qu'une seule fois à notre connaissance pour mesurer la surface spécifique de la neige. Flin et al. (2003) ont mesuré une décroissance de la surface spécifique d'une neige fraîche de 508 à 166 $cm^2.g^{-1}$, en 2011 heures d'évolution isotherme à –2°C.

Nos connaissances expérimentales sur la surface spécifique du matériau neige reposent donc sur 9 études. Les résultats montrent une forte disparité puisque les mesures s'étalent sur plus de trois ordres de grandeur, de 60 $cm^2.g^{-1}$ à 77000 $cm^2.g^{-1}$. Soit cette variabilité est due à des artefacts ou des incertitudes expérimentales fortes et les résultats valables doivent être identifiés, soit elle est réelle et d'autres investigations sont nécessaires pour palier l'absence d'interprétation globale de cet ensemble d'observations.

Toutes les techniques répertoriées ici ont été utilisées pour déterminer la taille des grains, à l'exception de l'adsorption de gaz à température de l'azote liquide. Les techniques d'adsorption fournissent en outre les résultats les plus disparates, entre 600 et 77000 $cm^2.g^{-1}$. Elles constituent

donc un sujet d'étude d'autant plus prioritaire que les incertitudes liées aux autres techniques ont déjà été largement identifiées (Dominé et al., 2001 ;Nishida et Narita, 1996 ; Davis et al., 1987). Surtout, l'objectif de ce travail est d'étudier la surface spécifique de la neige dans le contexte des interactions air-neige. Un aspect essentiel de ces interactions concerne l'adsorption de gaz traces en surface de la glace. Il est donc légitime d'utiliser cette propriété d'adsorption pour mesurer la surface spécifique de la neige.

I.A.2.c/ Mesure de surface spécifique par adsorption

Nous allons successivement i/ expliquer brièvement le principe physique de l'adsorption, ii/ en décrire quelques aspects généraux et finalement iii/ détailler la méthode qui permet d'utiliser ce phénomène pour mesurer la surface spécifique d'un matériau.

i/ Les forces de Van der Waals

Les molécules sont composées d'atomes, eux mêmes composés d'électrons chargés négativement et d'un noyau de charge opposée. Si les barycentres des charges positives G_p et négatives G_n sont confondus, la molécule est non polaire (Figure I.5), c'est le cas par exemple du diazote N_2, du méthane CH_4 ou encore du benzène C_6H_6. Sinon elle est polaire comme la molécule d'eau H_2O ou celle d'acétone CH_3COCH_3. Pour quantifier la polarité d'une molécule, on définit le vecteur moment dipolaire, orienté de G_n vers G_p et dont la norme est μ_d=q.e.d avec q le nombre de charges négatives, e=1,6.10^{-19} C la charge élémentaire et d la distance $G_N G_P$. Plus μ_d est grand, plus les interactions électrostatiques sont fortes entre la molécule et celles qui l'environnent.

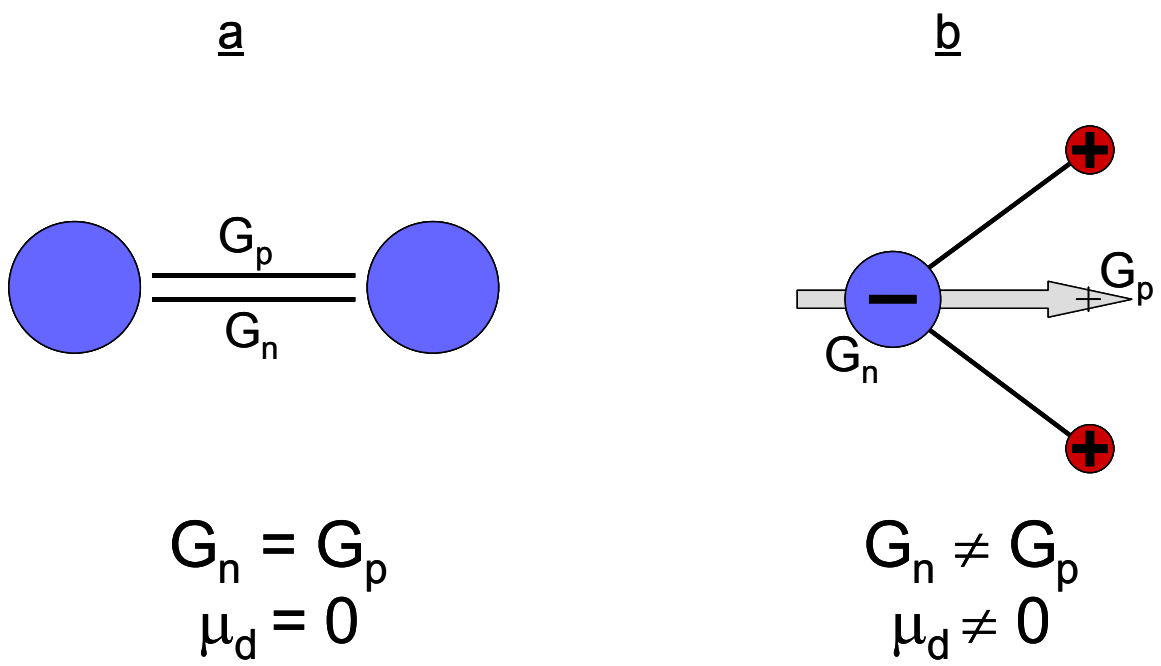


Figure I.5 : *Définition du moment dipolaire, μ_d, d'une molécule. a/ Molécule apolaire, les barycentres des charges négatives, G_n et positives, G_p, sont confondus, μ_d=0. b/ Molécule polaire, les barycentres sont distincts, $\mu_d \neq 0$.*

Les molécules non polaires peuvent également interagir avec leur environnement. Lorsqu'une molécule est placée dans un champ électrostatique comme celui généré par d'autres particules, ses électrons et son noyau subissent des forces opposées (Figure I.6). La déformation du nuage électronique qui en résulte fait apparaître un moment dipolaire induit. Cette propriété est quantifiée par la polarisabilité α de la molécule qui relie le moment dipolaire induit au champ excitateur.

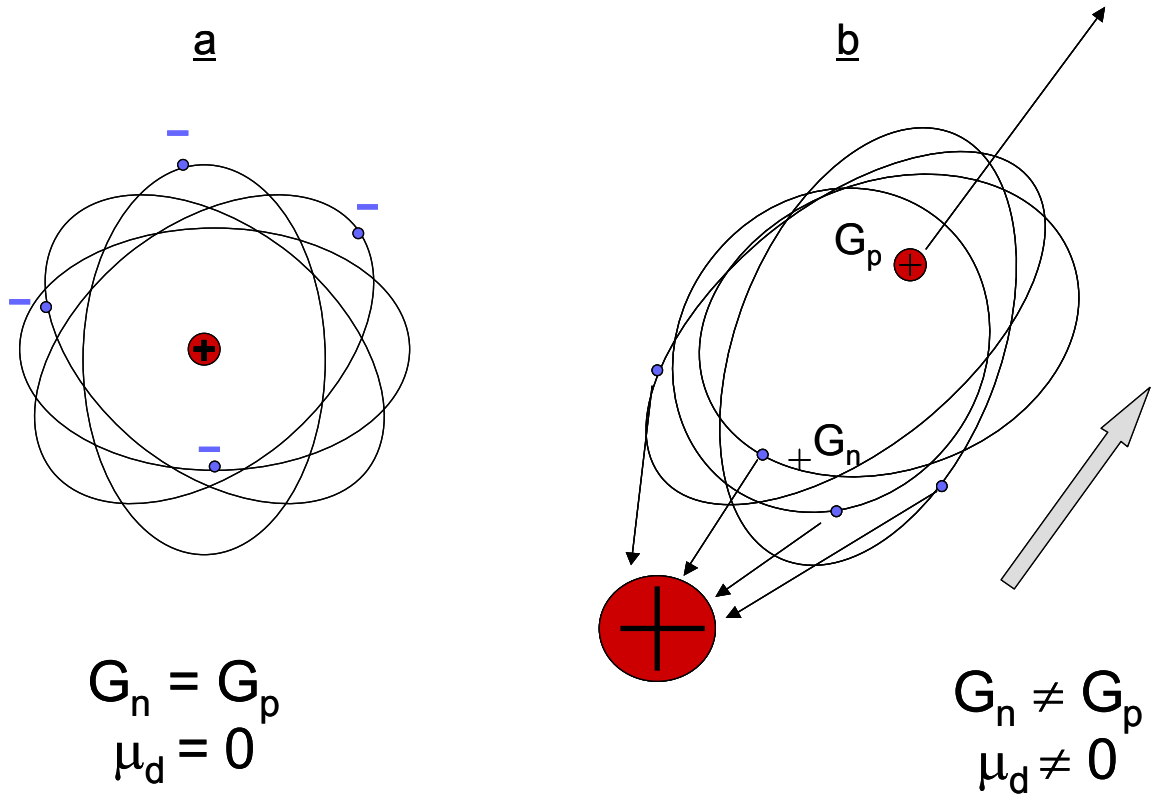


Figure I.6 : *Moment dipolaire induit. a/ molécule apolaire, le barycentre G_n des charges négatives, les électrons (-), coïncide avec G_p, celui des charges positives, le noyau (+) : μ_d=0. b/ Polarisation de la molécule au voisinage d'une molécule chargée positivement : le noyau est repoussé, les électrons sont attirés, $\mu_d \neq 0$.*

Différents types d'interactions électrostatiques s'établissent entre molécules voisines en fonction de leurs moments dipolaires et de leurs polarisabilités. Elles sont regroupées sous le terme générique de forces de Van der Waals. Keesom a étudié les interactions entre deux dipôles permanents, Debye, les interactions dipôle permanent-dipôle induit et London, les interactions dipôle induit-dipôle induit. Toutes ces forces n'ont d'effet qu'à très courte portée, puisqu'elles décroissent comme la puissance 6 de la distance entre les molécules. Elles existent notamment entre les molécules d'un gaz et une interface solide non chargée et sont alors responsables des phénomènes d'adsorption.

ii/ L'adsorption

L'adsorption est une manifestation des interactions gaz-solide où des molécules de gaz se fixent en surface d'un solide (Kayser, 1881). Le phénomène inverse est appelé désorption. On

distingue deux modes d'adsorption caractérisés par des énergies d'interaction nettement différentes (Israelachvili, 1985). Lors d'une chimisorption, une liaison chimique se crée entre une molécule de gaz, ou adsorbat et une molécule de solide, ou adsorbant. L'interaction est attractive et libère une énergie de l'ordre de quelques centaines de $kJ.mol^{-1}$ typique d'une liaison chimique. Lors d'une physisorption, aucune liaison chimique n'est créée et l'énergie libérée, quelques dizaines de $kJ.mol^{-1}$, correspond uniquement à des interactions électrostatiques de type Van der Waals.

De façon très générale, la quantité de molécules adsorbées est en équilibre avec la quantité de molécules en phase vapeur, donc avec la pression partielle P de l'adsorbat. Cet équilibre est dynamique, c'est à dire qu'à chaque instant, le nombre de molécules qui s'adsorbent sur la surface est égal au nombre de molécules qui désorbent vers la phase gaz. Le paramètre θ appelé taux de recouvrement représente la fraction de la surface recouverte de molécules d'adsorbat. Le rapport entre θ et P est une fonction de kT, l'énergie d'agitation thermique, qui rentre en compétition avec Q_{ads}, l'énergie d'interaction adsorbant-adsorbat et bien sur de la surface de solide accessible au gaz.

L'étude de cet équilibre d'adsorption-désorption s'effectue souvent au moyen d'isothermes d'adsorption ou de courbes de chaleur isostérique d'adsorption (Gregg et Sing, 1982). La chaleur isostérique d'adsorption est l'énergie nécessaire pour fixer une mole de molécules à recouvrement constant. Elle permet bien sûr d'évaluer l'énergie d'interaction adsorbant-adsorbat, mais aussi l'influence des interactions adsorbat-adsorbat qui interviennent inévitablement aux forts taux de recouvrement. Les isothermes d'adsorption représentent le taux de recouvrement en fonction de la pression partielle de l'adsorbat à température constante. Brunauer, Deming, Deming et Teller (1940) ont proposé une classification (B.D.D.T.) en fonction de la nature du solide et des interactions adsorbant-adsorbat (Figure I.7). Il n'est pas utile, pour la lisibilité de ce manuscrit, de rentrer dans le détail de cette classification et nous mentionnons juste les éléments nécessaires à la compréhension. Le lecteur intéressé par l'adsorption se réfèrera avec profit à la thèse de Laurence Rey-Hanot (1999).

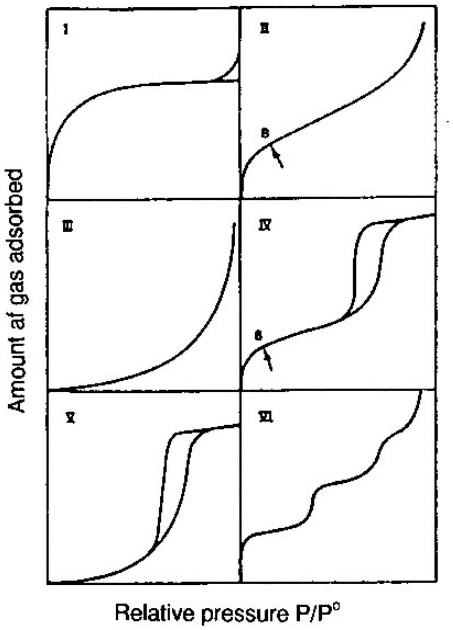


Figure I.7 : *Classification des isothermes d'adsorption d'après Brunauer, Deming, Deming et Teller (1940).*

Le gaz utilisé comme adsorbat dans notre dispositif est le méthane, dont l'isotherme d'adsorption sur la glace ordinaire, de structure cristalline hexagonale I_h, est de type II (Figure I.8). Certaines erreurs de manipulation entraînent la formation de glace amorphe par condensation de vapeur d'eau à très basse température. Cette glace amorphe est microporeuse, c'est à dire qu'elle comporte des inclusions d'air de diamètre inférieur à 25Å (Mayer et Pletzer, 1987). Le mécanisme d'adsorption diffère du mécanisme de désorption dans les solides microporeux et l'isotherme d'adsorption du méthane sur la glace microporeuse comporte alors une boucle d'hystérésis, elle est de type I. Ce sont les deux seuls types d'isothermes d'adsorption auxquels nous serons confrontés.

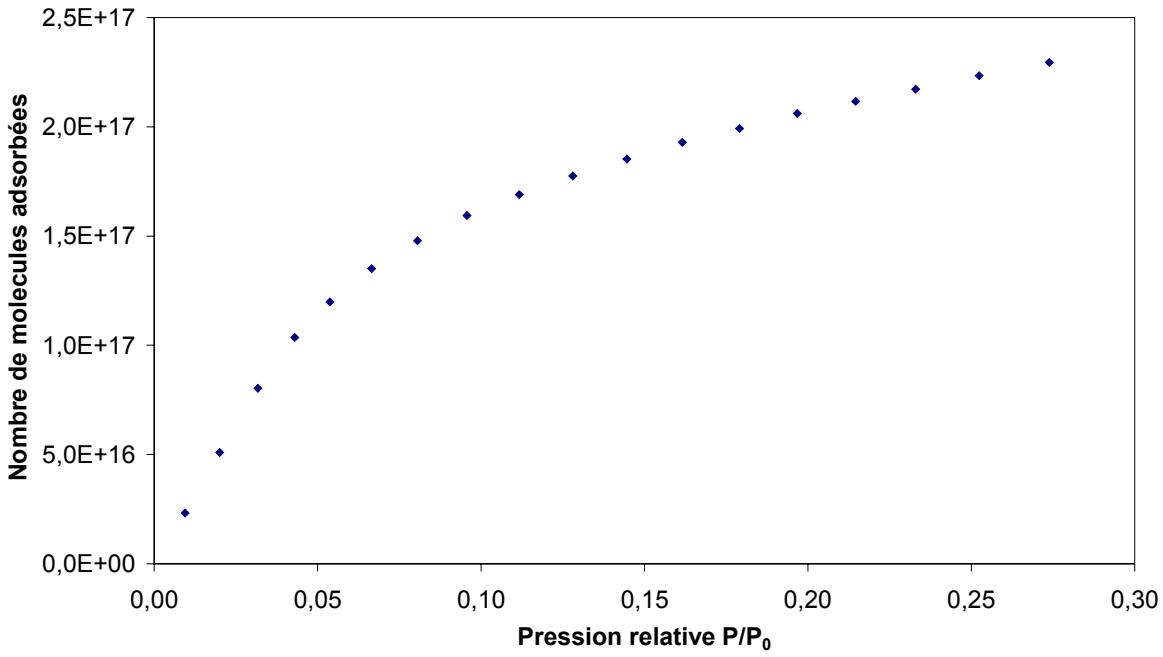


Figure I.8 : *Exemple d'isotherme d'adsorption du méthane sur la glace I_h à 77K. Elle est du type II dans la classification B.D.D.T. (1940).*

iii/ Le modèle B.E.T.

De nombreuses théories ont été échafaudées pour interpréter les phénomènes d'adsorption (Gregg et Sing, 1982) afin de recueillir des informations sur le matériau adsorbant et sur les interactions adsorbant-adsorbat. Notre objectif dans cette rapide bibliographie n'est pas de couvrir l'éventail de ces théories mais de décrire un cadre théorique qui permettra ensuite d'interpréter les isothermes d'adsorption du méthane sur la glace. Nous présenterons donc directement le modèle d'adsorption multicouche de Brunauer, Emett et Teller (1938) qui reproduit de façon satisfaisante les isothermes d'adsorption du type II.

Hypothèses physiques du modèle B.E.T. :

(1) Dans le cas d'une physisorption, une molécule de vapeur interagit avec la surface par l'intermédiaire des forces de Van der Waals. Le champ de potentiel électrostatique fluctue spatialement sur la surface de la neige et présente des minima locaux qui constituent des sites

d'accueil pour les molécules d'adsorbat. Pour simplifier le problème, les auteurs négligent cette disparité et considèrent que tous les sites d'adsorption sont identiques et présentent une énergie d'adsorption Q_{ads}.

(2) Lorsque θ augmente et tend vers 1, la probabilité pour que deux molécules d'adsorbat interagissent augmente. Cette interaction, difficile à prendre en compte, doit influencer le processus d'adsorption. Elle est également négligée.

(3) Lorsque la pression d'adsorbat tend vers la pression de vapeur saturante P_0, le gaz se condense sur la surface du solide. Indépendamment du solide et des interactions adsorbant-adsorbat, le taux de recouvrement tend donc vers $+\infty$. Cet aspect est retenu par les auteurs qui autorisent la formation de plusieurs couches d'adsorbat en surface de l'adsorbant. C'est donc un modèle multicouches (Figure I.9).

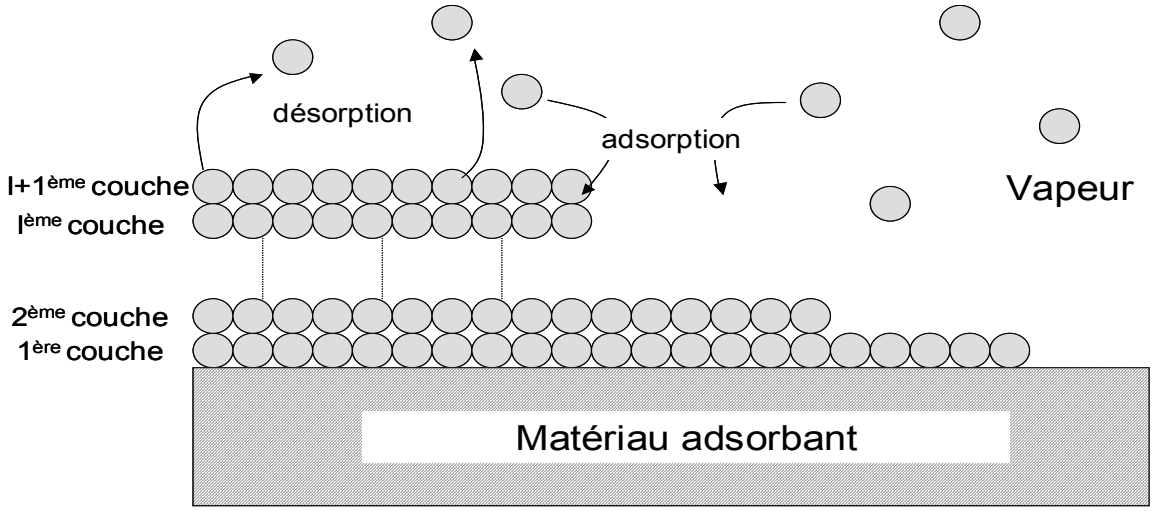


Figure I.9 : *Principe du modèle d'adsorption multicouche de Brunauer, Emett et Teller (1938). Un équilibre dynamique d'adsorption/désorption relie le nombre de molécules dans la couche i au nombre de molécules dans la couche i+1 et à la pression partielle d'adsorbat.*

(4) L'adsorption est un phénomène dynamique. En permanence, certaines molécules d'adsorbat s'adsorbent, pendant que d'autres désorbent (Figure I.9). Le flux de molécules qui s'adsorbent dans la couche i+1, Φ_{ads}, est proportionnel à la pression partielle de l'adsorbat, P et au nombre de sites disponibles, donc à la proportion de la surface qui est recouverte de i molécules, S_i :

$$\Phi_{ads} = b_{i+1} S_i P \qquad \text{(I.3)}$$

avec b_{j+1} une constante. Le flux de molécules qui désorbent de la couche i+1, Φ_{des}, est proportionnel au nombre de molécules présentes dans la couche i+1, donc à la surface qui est recouverte de i+1 molécules, S_{i+1}. Il dépend également du rapport entre l'énergie d'adsorption dans la couche i+1, Q_{adsi+1} et l'énergie d'agitation thermique RT :

$$\Phi_{des} = a_{i+1} S_{i+1} \exp\left(-\frac{Q_{ads_{i+1}}}{RT}\right) \qquad \text{(I.4)}$$

a_{j+1} est une constante, R est la constante des gaz parfaits et T est la température. A l'équilibre le flux d'adsorption est égal au flux de désorption :

$$b_{i+1} S_i P = a_{i+1} S_{i+1} \exp\left(-\frac{Q_{ads_{i+1}}}{RT}\right) \qquad \text{(I.5)}$$

(5) L'énergie d'adsorption dans la première couche, Q_{ads1}, coïncide avec l'énergie d'adsorption directement sur le matériau, Q_{ads}. Dans les couches supérieures, l'interaction adsorbant-adsorbat est peu à peu remplacée par une interaction adsorbat-adsorbat et l'énergie d'adsorption dans la $i^{ème}$ couche, Q_{adsi}, tend progressivement vers l'énergie de liquéfaction de l'adsorbat, Q_L. Pour simplifier, les auteurs choisissent $Q_{adsi} = Q_L$ $\forall i>1$.

<u>Prédictions du modèle :</u>

Moyennant un calcul itératif fastidieux (Annexe A), le taux de recouvrement est obtenu en fonction de la pression relative $P_r=P/P_0$:

$$\theta = \frac{N_{ads}}{N_m} = \frac{C P_r}{(1-P_r)(1-P_r+C P_r)} \qquad \text{(I.6)}$$

N_{ads} est le nombre de molécules adsorbées et N_m le nombre de molécules nécessaire pour recouvrir la surface du matériau d'une monocouche, appelé la capacité monocouche. C est une constante appelée constante B.E.T. :

$$C = K \exp\left(\frac{Q_{ads} - Q_L}{RT}\right) \qquad \text{(I.7)}$$

où K est une constante.

Très souvent et c'est le cas dans cette étude, on ne cherche pas à prédire la forme de l'isotherme d'adsorption mais à obtenir des renseignements sur la superficie de l'interface ou sur l'énergie d'adsorption à partir d'une courbe expérimentale. Ces données sont accessibles en traçant la « transformée B.E.T. » de l'isotherme d'adsorption, Y, en fonction de la pression relative, P_r (Figure I.10):

$$Y = \frac{P_r}{N_{ads}(1-P_r)} = \frac{1}{N_m C} + \frac{C-1}{N_m C} P_r \qquad \text{(I.8)}$$

Cette fonction est une droite, conformément à l'équation (I.6), dans le domaine de validité de la théorie B.E.T. La pente et l'ordonnée à l'origine donnent facilement la capacité monocouche, N_m et la constante B.E.T., C. La constante B.E.T. est reliée à la chaleur d'adsorption par l'équation (I.7). On définit habituellement la chaleur nette d'adsorption $\Delta Q=Q_{ads}-Q_L=RT.\ln(C)$, qui représente le gain d'énergie engendré par l'adsorption par rapport à la condensation. Par ailleurs, la capacité monocouche, permet de déterminer la superficie S de l'échantillon si la surface occupée par une molécule, σ_m, est connue :

$$S = N_m \sigma_m \qquad \text{(I.9)}$$

Le modèle B.E.T. nous permet donc de déterminer la surface totale d'un échantillon de neige à partir de la mesure d'une isotherme d'adsorption, puis sa surface spécifique en divisant par la masse de

l'échantillon. Cependant, comme le montre la Figure I.10, la transformée B.E.T. n'est linéaire que sur une plage réduite de pression relative. Nous expliquons donc maintenant quelles sont les limites de validité du modèle B.E.T.

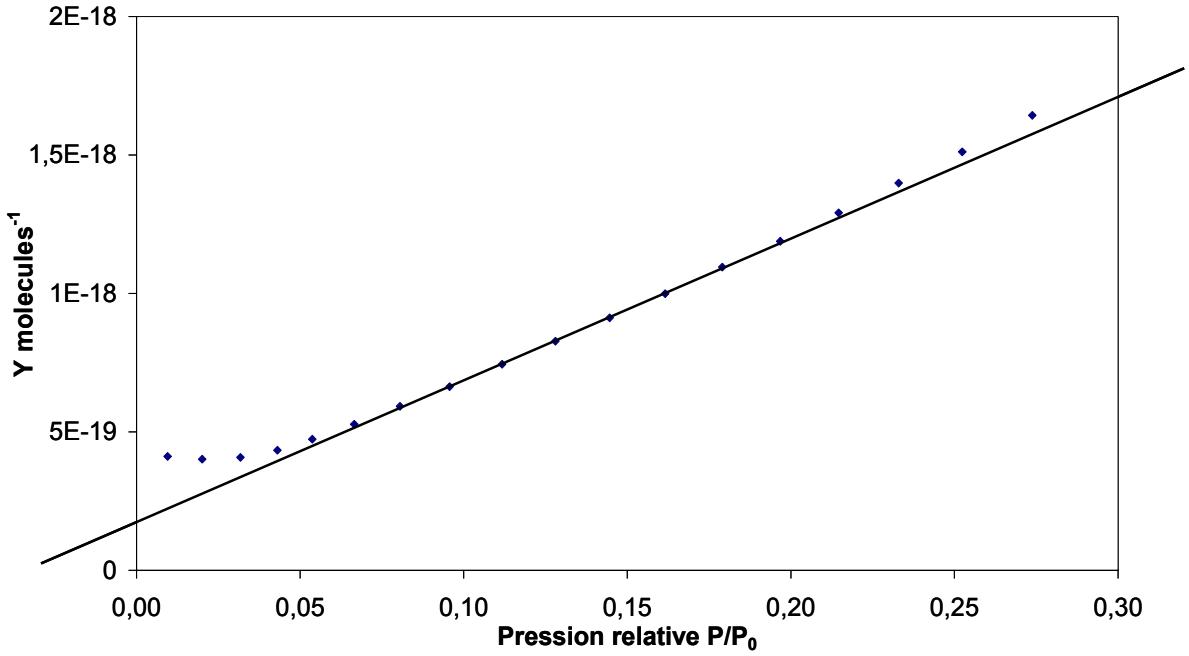


Figure I.10 : *Transformée B.E.T « Y » d'une isotherme d'adsorption du méthane sur la glace. Y est linéaire entre 0.07 à 0.22 unités de pression relative. La pente et l'ordonnée à l'origine de cette partie linéaire permettent de déterminer la surface totale et la chaleur nette d'adsorption de l'échantillon.*

Validité du modèle :

Le fait que les transformées B.E.T ne soient linéaires que sur une plage réduite de pression relative, généralement comprise entre 0,05 et 0,35 trahit les principales carences du modèles. Tout d'abord, le nombre de molécules adsorbées à haute pression est systématiquement sur-évalué, ce qui résulte de la non prise en compte des interactions globalement répulsives existant entre les molécules adsorbées. De même, aux faibles taux de recouvrement, le modèle B.E.T. s'écarte des courbes expérimentales. Ceci est vraisemblablement un effet d'absorption sélective de molécules sur des sites énergétiquement plus favorables que la moyenne.

D'autre part, il est clair que l'effet de l'adsorbant sur les molécules adsorbées se fait sentir au delà de la première couche. Une décroissance plus progressive de l'énergie d'adsorption avec le taux de recouvrement constituerait vraisemblablement une amélioration.

Enfin, la détermination de la surface du matériau par le traitement B.E.T. impose de concilier deux effets contradictoires. Selon Gregg et Sing (1982), la détermination de N_m est d'autant moins précise que la chaleur nette d'adsorption est faible, parce qu'il est alors difficile de différencier l'adsorption de la condensation. Il faut en revanche une énergie d'adsorption faible pour déterminer σ_m correctement, sans quoi la surface géométrique d'une molécule est modifiée par ses interactions avec l'adsorbant. Gregg et Sing suggèrent qu'un compromis raisonnable est atteint lorsque la constante B.E.T., C, est comprise approximativement entre 50 et 150.

La complexité des équilibres en jeu impose clairement un certain nombre d'approximations théoriques ainsi que des limitations et incertitudes expérimentales. Au demeurant, ce modèle a prouvé son efficacité sur une très large gamme d'adsorbants et d'adsorbats et reste, à ce jour, la technique de référence pour déterminer la surface spécifique de matériaux divisés. La technique mise au point par Hanot et Dominé (1999) utilise ce principe et permet de mesurer l'isotherme d'adsorption du méthane sur la glace à la température de l'azote liquide (77 K). Nous avons identifié un certain nombre d'artefacts, perfectionné leur dispositif pour l'adapter au maximum aux contraintes imposées par le matériau neige et nous avons proposé un mode opératoire qui limite au maximum les risques d'artefacts expérimentaux. L'ensemble de cette démarche est détaillée dans l'article 1, conjointement avec les 176 premières mesures de surfaces spécifiques.

I.A.3/ Mesures de surface spécifique : Article 1

"Measurement of the specific surface area of 176 snow samples using methane adsorption at 77 K"

Un résumé de l'article 1 est présenté dans la section **I.A.3.a/**, le texte intégral dans la section **I.A.3.b/** et quelques compléments dans la section **I.A.3.c/**.

I.A.3.a/ résumé étendu

L'objectif de cet article est double. Il doit d'une part décrire avec précision un dispositif expérimental et un protocole de mesure fiables, adaptés au matériau neige et reproductibles par d'autres équipes de recherche. Il présente ensuite une série de 176 mesures qui constituent une banque de données inédites et utilisables comme référence par des expérimentateurs lors de campagnes de terrain, ou par des modélisateurs.

i/ Principe de la méthode

La mesure de surface spécifique est basée sur la théorie BET d'adsorption multicouche. Pour un échantillon donné, une isotherme d'adsorption du méthane sur la glace est réalisée à la température T de l'azote liquide (77.15 K). La démarche est illustrée par la Figure I.11. 1/ Du méthane est introduit dans un container de volume V_1 connu. 2/ La pression P_1 est mesurée dans ce container et le nombre de moles n_1 de méthane en est déduit grâce à l'équation des gaz parfaits :

$$P_1 V_1 = R\, n_1\, T \qquad \text{(I.10)}$$

3/ Le gaz est détendu dans le récipient contenant la neige et une seconde mesure de pression P_2 permet par la même méthode, 4/ de déterminer le nombre de moles n_2 restant en phase vapeur. 5/ La différence n_1-n_2 donne le nombre de moles de gaz adsorbées à la surface de la glace en équilibre avec la pression P_2 dans l'enceinte. La procédure est répétée par incréments successifs de pression, ce qui permet de tracer la courbe donnant le nombre de moles de méthane adsorbées sur la neige en fonction de la pression de méthane. Cette courbe appelée isotherme d'adsorption est soumise au

traitement B.E.T décrit au paragraphe **I.A.2.c/,** pour obtenir *in fine* la surface totale de l'échantillon et la chaleur nette d'adsorption ΔQ_{CH4}. Une fois l'échantillon pesé, on divise la surface totale par la masse pour connaître la surface spécifique.

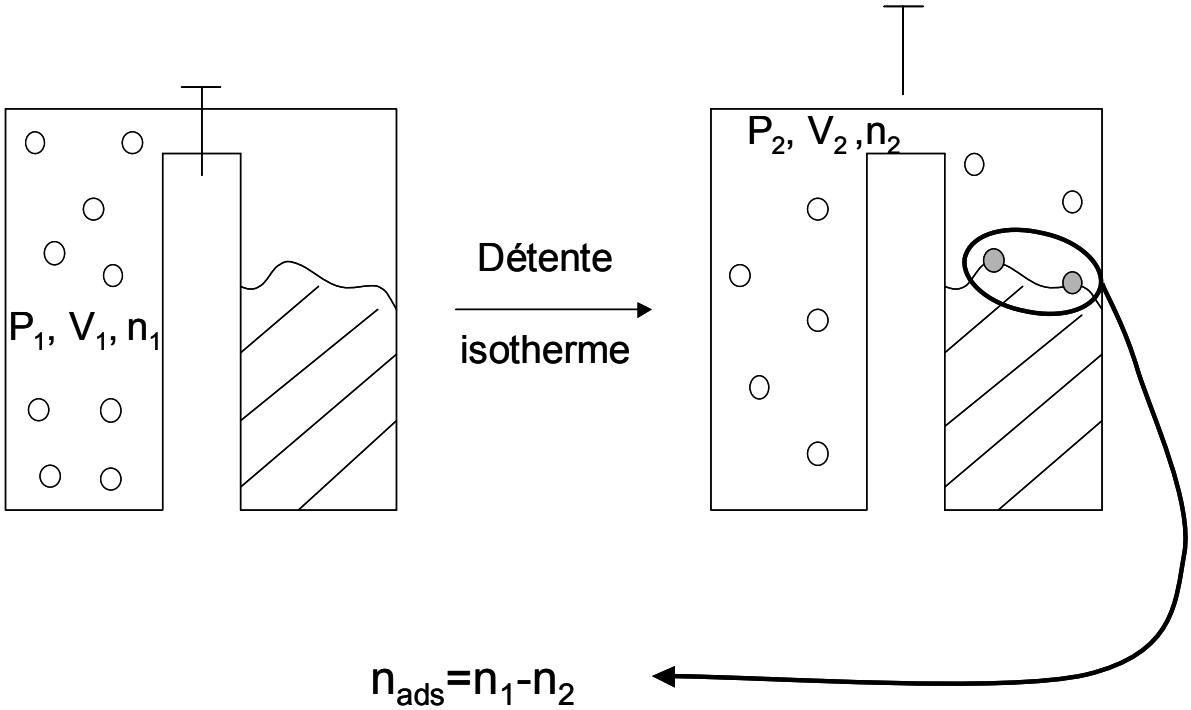


Figure I.11 : *Principe simplifié de l'expérience : Une pression P_1 de méthane est introduite dans un container de volume connu. Le nombre de moles n_1 est déduit de l'équation des gaz parfaits. Le méthane est détendu vers un second container contenant la neige sur laquelle il s'adsorbe partiellement. La pression d'équilibre P_2 donne le nombre résiduel de molécules d'adsorbat en phase gaz, n_2. Le nombre de moles de gaz adsorbées est égal à la différence n_1-n_2.*

ii/ Optimisation

Il existe de nombreux dispositifs commerciaux qui utilisent le modèle B.E.T. pour déterminer la surface spécifique de poudres ou céramiques poreuses. La surface spécifique de la neige est cependant beaucoup plus faible, de l'ordre de 0,01 à 0,1 $m^2.g^{-1}$ et plusieurs dispositions ont été prises pour optimiser la sensibilité de notre appareil.

Le choix du méthane, dont la pression de vapeur saturante à 77K est très faible, s'est révélé crucial pour observer des chutes de pression relatives significatives lors de l'adsorption. La surface totale de neige étant faible, elle ne peut fixer qu'un nombre limité de molécules. La chute de pression due à leur adsorption ne sera détectée que si la pression de vapeur initiale est suffisamment basse.

Le choix de la zone de linéarité de la transformée B.E.T a également été détaillé car il comporte une certaine part d'arbitraire. Le coefficient de corrélation a été calculé dans la partie linéaire de la transformée B.E.T, sur différents intervalles de pression relative. Nous avons retenu l'intervalle qui donnait la meilleure régression linéaire, c'est à dire entre 0,07 et 0,22 unités de pression relative P/P_0. Cette restriction permet de faciliter la comparaison entre les données, aussi bien pour nous même qu'avec d'autres équipes.

iii/ Artefacts

Une liste des artefacts les plus fréquents et de leurs effets attendus est proposée. La première catégorie d'artefacts est probablement responsable de la forte dispersion des résultats obtenus antérieurement par les mesures de surface spécifique par adsorption. Il s'agit de la condensation de glace amorphe à très basse température. Ceci est possible, par exemple, lorsque le vide est créé dans le porte-échantillon avant qu'il ne soit thermalisé à 77 K. Dans cette situation, les gradients de température provoquent la sublimation des parties chaudes, la diffusion de vapeur d'eau, très rapide sous vide et sa condensation sur les parties froides. Mayer et Pletzer (1987) ont montré que la glace générée dans ces conditions est microporeuse et que sa surface spécifique atteint plusieurs centaines de mètres carré par gramme, contre quelques centaines de centimètres carré par gramme pour une neige naturelle. Ceci conduit à une forte surestimation de la surface spécifique de la neige. Cette neige étant microporeuse, l'artefact est détectable par le tracé de la courbe de désorption qui doit montrer l'existence d'un hystérésis : l'isotherme d'adsorption est de type I dans la classification B.D.D.T. (cf. **I.A.3.c/,** Figure I.7).

L'autre principale source d'erreurs réside dans la détermination du volume mort, c'est à dire le volume du container porte-échantillon non occupé par la neige. Cette mesure est décisive pour la précision des données et peut être fortement affectée par des dérives thermiques, notamment si la neige n'est pas thermalisée à 77 K lors de la mesure. C'est pourquoi il est essentiel de maintenir la température ambiante constante pendant toute la durée de la mesure.

iv/ Reproductibilité et précision

La reproductibilité représente la dispersion des mesures autour de la valeur moyenne au cours d'une série expérimentale réalisée par différents manipulateurs sur le même échantillon. Des test consacrés spécifiquement à son évaluation la situent à 6% pour un intervalle de confiance à 2σ. Cela signifie qu'il y a 95% de chances que deux mesures consécutives différent de moins de 6%.

La dispersion des résultats sur un même échantillon vaut 6%, mais il est intéressant de remarquer qu'aucune évolution n'est détectable sur une série de 7 mesures consécutives sur un même échantillon (cf. Table 2. de l'article). Cela signifie que la mesure est non destructive et ne modifie pas la surface spécifique et donc vraisemblablement la structure de l'échantillon.

La précision de la mesure rend compte de l'écart entre la valeur mesurée et la valeur vraie. Elle prend en compte les fluctuations statistiques mais aussi les approximations consenties par la théorie B.E.T. Nous l'estimons à 12% de la valeur mesurée.

Pour tester la validité d'un résultat, il est suggéré de se référer à la valeur de la chaleur nette d'adsorption supposée caractéristique de l'interaction méthane-glace. Sur la base de nos 176 mesures, nous proposons une valeur de référence de 2240 ± 200 $kJ.mol^{-1}$.

v/ Mesures de surface spécifiques

La mise au point du dispositif expérimental a permis de comprendre que des artefacts expérimentaux étaient sans doute à l'origine des très fortes valeurs de surface spécifique mesurées par adsorption. En dépit d'un principe simple et d'un appareillage sommaire, les mesures de surface

spécifique sur la neige sont délicates et des précautions expérimentales sont requises. Le protocole expérimental détaillé est présenté en Annexe B. 176 valeurs ont été mesurées dans une fourchette relativement restreinte de 100 à 1580 $cm^2.g^{-1}$. Les échantillons étaient constitués de neiges alpines et polaires en proportions comparables. Ces valeurs ont confirmé le fort potentiel d'impact du manteau neigeux sur la chimie atmosphérique puisqu'il amplifie la surface d'échange air-sol. L'interface gaz-glace développe ainsi une superficie supérieure à la surface géométrique de sol recouverte de neige par 3 à 5 ordres de grandeurs.

vi/ Classement des données

Pour que ces résultats soient facilement exploitables, les cristaux de neige ont été regroupés en 14 classes en fonction de la morphologie des cristaux et de leur âge. A partir de cette classification, de simples observations oculaires in situ permettent d'estimer la surface spécifique avec une incertitude inférieure à 40% au premier intervalle de confiance. Cela signifie exactement que 56% des cristaux de neige d'une classe donnée ont une surface spécifique égale à notre estimation plus ou moins 40%.

La corrélation entre la densité et la surface spécifique de la neige est trop faible pour déduire la surface spécifique d'une simple mesure de densité. En revanche, dans chaque classe, la mesure de densité permet d'affiner l'évaluation de surface spécifique issue de l'observation morphologique des cristaux de neige.

I.A.3.c/ compléments et conclusions

i/ un artefact de plus

Un artefact a été mis en évidence tout récemment, après la parution de l'article. Sa prise en considération montre que la surface spécifique des échantillons était systématiquement surévaluée et justifie ce court paragraphe. A la température de l'azote liquide, le méthane s'adsorbe sur la neige, mais également sur l'inox dont est constitué le porte-échantillon. La Figure I.12 montre une isotherme d'adsorption du méthane sur l'inox. Cette isotherme nous a permis de déterminer la chaleur nette d'adsorption du méthane sur l'inox $\Delta Q_{CH4inox}$ = 1300k J.mol^{-1} par la méthode B.E.T.

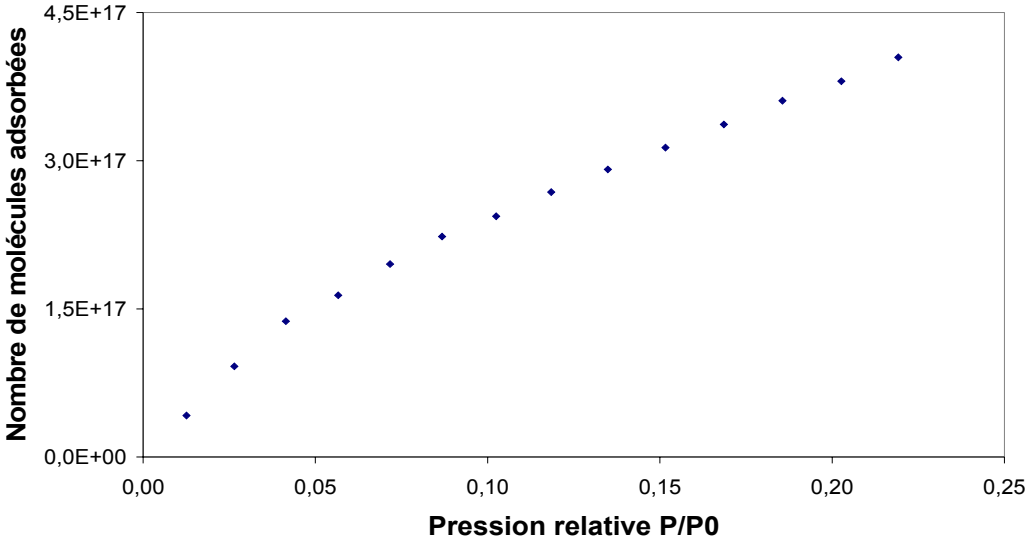


Figure I.12 : *Isotherme d'adsorption du méthane sur un porte-échantillon en inox de surface 0.1 m² à 77K.*

La non-linéarité des phénomènes d'adsorption ne permet pas *a priori* de prendre en compte cet artefact en soustrayant simplement la surface du porte-échantillon à la surface totale. Une soixantaine d'isothermes ont donc été réinterprétés en traitant les deux équilibres d'adsorption simultanément. La Figure I.13 montre la relation entre la surface totale de neige corrigée de l'artefact $S_{tot\ réelle}$ et la surface totale de neige non corrigée S_{tot}. La relation est parfaitement linéaire sur tout le domaine d'étude, ce qui permet de prendre en compte l'adsorption sur le container de façon très simple :

$$S_{tot\ \text{réelle}} = 1.001\, S_{tot} - 0.090 \qquad \text{(I.11)}$$

Où $S_{tot\ réelle}$ et S_{tot} sont exprimées en m². La surface du porte-échantillon déterminée par isotherme d'adsorption était égale à 0,1 m². Le terme correctif de 0,09 m² est plus faible en raison de la différence d'énergie d'adsorption du méthane sur la neige et sur l'inox. Lorsque la surface totale de neige devient faible, la contribution de l'inox devient plus importante que celle de la neige. Les caractéristiques de l'isotherme d'adsorption s'apparentent progressivement à celles du méthane sur l'inox et en particulier, ΔQ_{CH4} tend vers 1300kJ.mol^{-1}. Ceci est parfaitement cohérent avec les observations de Dominé et al. (2000).

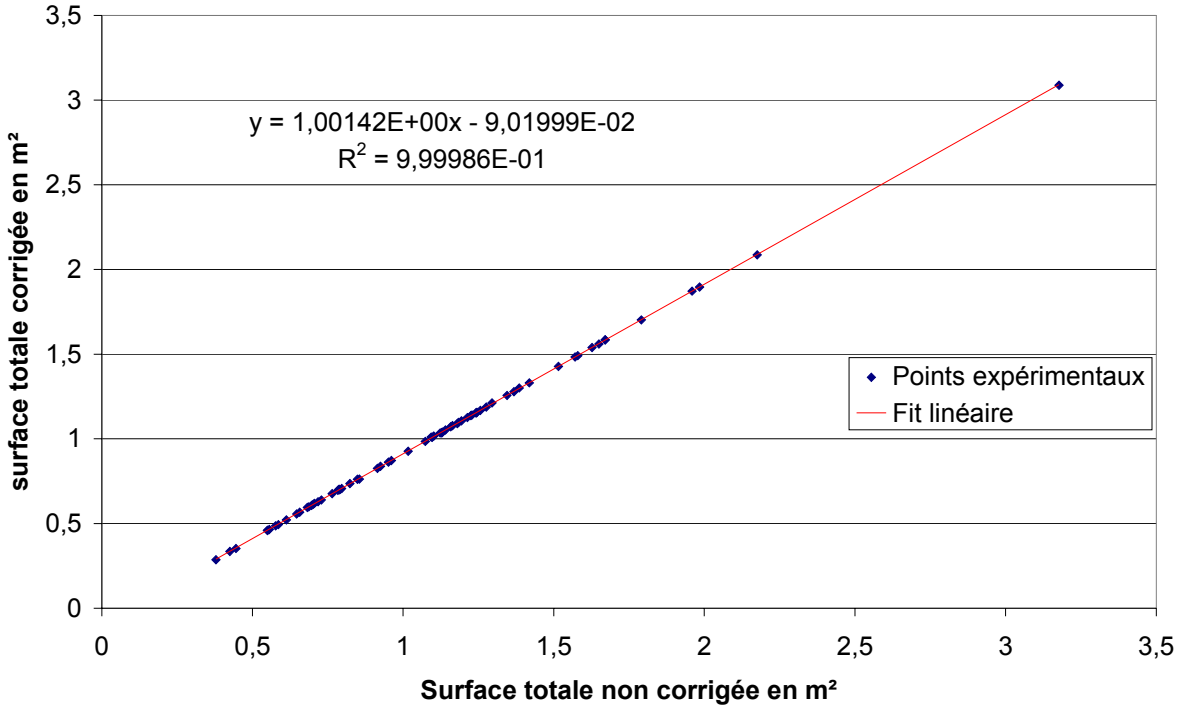


Figure I.13 : *Effet de l'adsorption parasite du méthane sur l'inox lors de la détermination de la surface de glace par adsorption de méthane à 77K. La surface totale de neige est surévaluée de 0.09 m² par rapport à la surface réelle.*

ii/ Conclusions

Le matériau neige est un matériau très divisé mais sa surface spécifique est trop faible pour être mesurée par des appareils B.E.T. commerciaux. Il peut en outre se transformer rapidement en raison de la forte pression de vapeur saturante de la glace, ce qui peut générer de nombreux artefacts. La mise au point d'un dispositif de mesure de surface spécifique et d'un protocole expérimental strict qui prennent en compte ces spécificités ont permis d'obtenir des résultats cohérents sur 176 échantillons de neige.

Les fortes valeurs de surfaces spécifiques enregistrées ont confirmé l'importance d'étudier le manteau neigeux dans le cadre des interactions air-neige. La classification proposée montre un lien important entre la morphologie des cristaux et la surface spécifique correspondante. La morphologie des grains de neige étant clairement reliée à l'âge de la couche de neige, il est fort probable que la surface spécifique d'une couche donnée évolue au cours du temps. Ceci justifie de suivre des couches de neige dans le temps, pour analyser cette évolution de surface spécifique et d'observer le manteau neigeux pour identifier les mécanismes et les paramètres prépondérants du métamorphisme. Nous avons donc participé à plusieurs campagnes d'observations sur le terrain dont les résultats sont présentés au chapitre **I.B/**.

I.B/ Les campagnes d'observation du manteau neigeux

Nos mesures de surface spécifique et observations du métamorphisme du manteau neigeux ont été recueillis au cours de deux campagnes en régions polaires, l'une dans l'arctique canadien, l'autre au Svalbard et de plusieurs expéditions plus brèves dans les Alpes. Une grande partie de ces mesures ont permis d'élaborer la classification présentée dans l'article 1 et l'ensemble de ces travaux de terrain nous a aidés à améliorer notre compréhension du métamorphisme de la neige. Dans cette partie, nous nous appuierons sur les résultats de la campagne PSE2000, pour illustrer les effets du métamorphisme sur la surface spécifique en conditions naturelles. Cette campagne se déroulait dans l'arctique canadien, sur l'île d'Ellesmere à Alert (82°30'N, 62°20'W), l'une du 1 au 22 février pendant la nuit polaire, l'autre du 11 au 30 avril. L'objectif était d'étudier l'impact du manteau neigeux sur la chimie de la basse troposphère arctique. Notre contribution consistait à caractériser la microphysique du manteau neigeux et à étudier son évolution sous l'effet du métamorphisme.

La section **I.B.1/** est une synthèse bibliographique des observations et théories du métamorphisme du manteau neigeux. La section **I.B.2/** présente conjointement les articles 2 et 3 qui décrivent l'effet du métamorphisme sur la surface spécifique de la neige à Alert.

I.B.1/ Bibliographie : le métamorphisme

Les études phénoménologiques de manteaux neigeux saisonniers dédiées à la prévision des avalanches sont nombreuses et offrent une base de réflexion précieuse. D'autres consacrées aux couvertures neigeuses pluriannuelles apportent des informations complémentaires caractéristiques de conditions environnementales différentes. Toutes adoptent la description stratifiée du manteau neigeux et s'attachent à mettre à jour les circonstances qui conduisent à la formation de telle ou telle couche de neige. Les mécanismes qui altèrent les propriétés post-dépôt des couches de neige sont traditionnellement scindés en deux catégories. Les **processus mécaniques** résultent de l'accumulation de neige ou de l'action du vent. Les **processus thermodynamiques** sont responsables de flux de matière entre couches ou entre grains d'une même couche. Ils sont très différents lorsque le transport de matière s'effectue en phase liquide, c'est le **métamorphisme de neige humide**, ou en phase gaz, c'est le **métamorphisme de neige sèche**. Dans cette dernière catégorie, on distingue encore les situations de **forts gradients** thermiques des situations de **faibles gradients**, puisqu'elles génèrent des grains de morphologies très différentes.

I.B.1.a/ Les processus mécaniques

i/ Préambule

Le comportement mécanique du manteau neigeux est directement lié à sa structure tridimensionnelle. L'altération de cette structure par des mécanismes purement mécaniques

correspond au réarrangement des grains de neige sous l'effet d'une force extérieure. Il est souvent accompagné de la rupture de jonctions inter-granulaires voire de la fragmentation de grains et conduit dans la majorité des cas à une augmentation de la densité. L'empilement des grains de neige forme un réseau dont la résistance aux contraintes est fonction non seulement de la densité de la couche, mais également de la forme des grains et de la façon dont ils sont connectés.

La réponse d'un matériau à une contrainte mécanique dépend de sa densité suivant deux mécanismes illustrés par la Figure I.14. A morphologie similaire, une densité élevée a/ augmente la section des structures et donc leur résistance à des efforts susceptibles de les briser et b/ diminue l'espace vacant qui permet aux grains de se réarranger. Une neige dense est donc moins sensible aux processus mécaniques conformément à l'intuition. Au delà d'une densité critique de 0,6, l'empilement devient compact, ce qui signifie qu'une simple réorganisation des grains par glissement ne permet plus de minimiser l'espace libre. Toute densification mécanique devient alors bien plus difficile et lente puisqu'elle requiert la déformation des grains au niveau des points de contact.

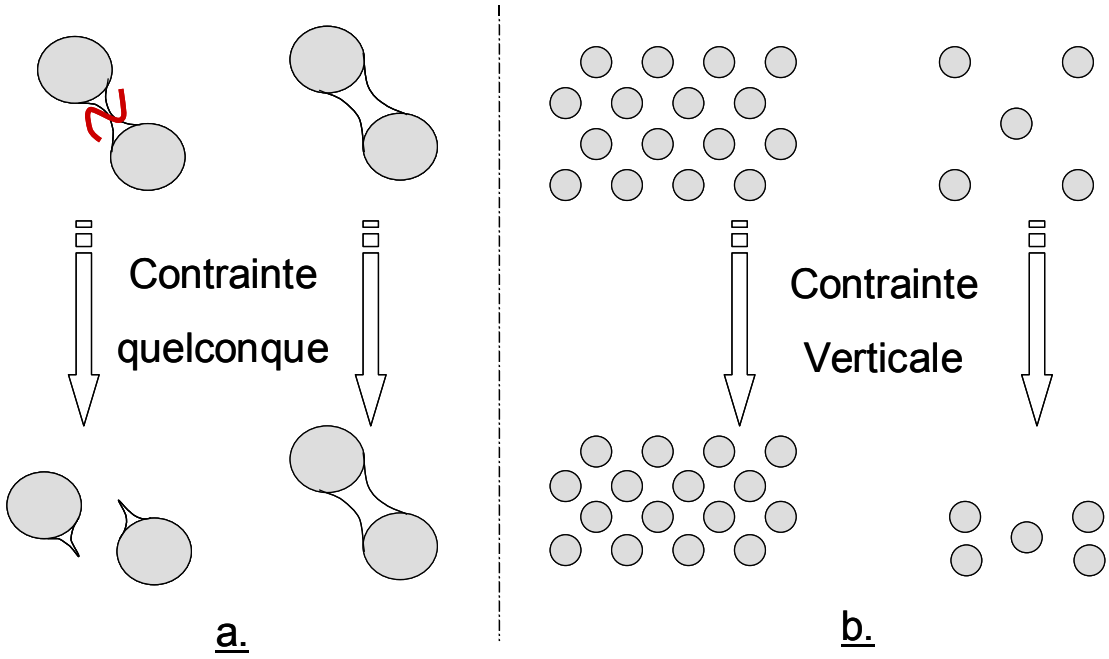


Figure I.14 : *Effets de la structure de la neige sur sa résistance mécanique. a) La solidité des joints de grains augmente avec leur section. b) La compressibilité diminue quand la densité augmente.*

L'effet de la structure des couches de neige sur leur résistance mécanique est également fondamental, comme le montre l'exemple suivant. Le givre de profondeur est composé de cristaux très facettés, de taille comprise entre 1 et 20 mm (Figure I.15). Il se forme en couches peu denses, de densité inférieure à 0,25, souvent à la base du manteau neigeux. Sa structure est très anisotropes puisque les grains sont orientés préférentiellement verticalement et forment parfois des colonnes de cristaux. Les couches de neige fraîche ont souvent une densité comparable, mais sont en revanche parfaitement isotropes, puisque les flocons tombent aléatoirement sur la surface. Or l'expérience montre que l'on s'enfonce dans une couche de neige fraîche, alors qu'une couche de givre de profondeur supporte ce poids sans subir de compression. De même, la résistance de ces couches au cisaillement, c'est-à-dire à une contrainte horizontale, est radicalement opposée. Si une couche de

neige fraîche montre le même comportement que lors de la compression, à savoir un tassement modéré, le givre de profondeur, lui, se disloque. L'anisotropie et ses conséquences sont illustrées par la Figure I.16.

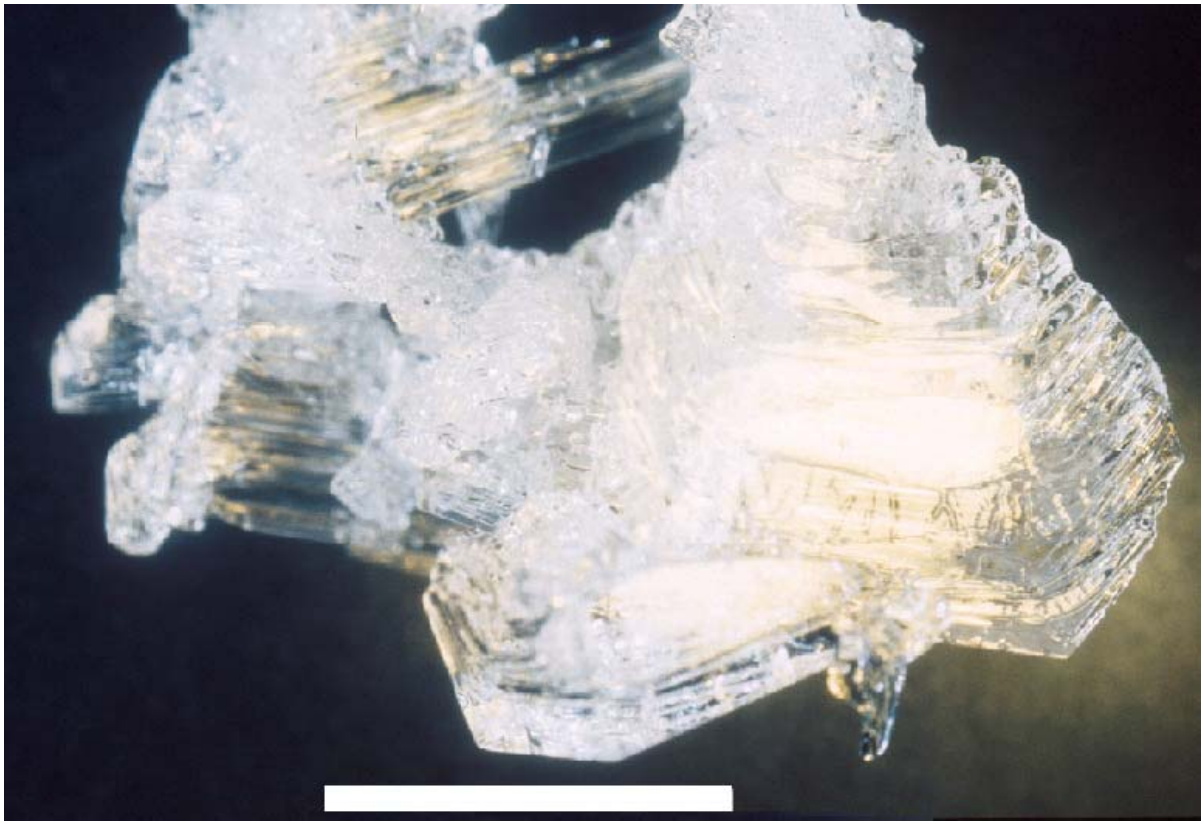


Figure I.15 : *Cristal de givre de profondeur. Barre d'échelle :5 mm.*

La réponse d'une couche de neige à une sollicitation externe est donc dépendante de sa densité et de sa structure géométrique. La réponse du manteau neigeux est la résultante des réponses des couches qui le composent. Il faut maintenant distinguer les deux responsables de ces contraintes mécaniques puisqu'ils n'affectent pas toutes les couvertures neigeuses de la même façon. Ce sont l'accumulation et le vent.

ii/ Effet de l'accumulation

L'accumulation de neige lors d'épisodes de précipitation pèse sur les couches inférieures. Plus le manteau neigeux est épais, plus la charge supportée par les couches inférireures est importante. A Alert, dans l'arctique canadien (82°28'N, 62°30'W), elle vaut environ 40 cm de neige, soit 15 cm d'équivalent eau. A Vostok ou Dôme C, en Antarctique, les précipitations déposent à peine 2 ou 3 cm d'équivalent eau par an, alors que dans les Alpes, elle peuvent facilement apporter l'équivalent de 2 m d'eau. L'effet de l'accumulation sera donc généralement limité dans les régions polaires, sèches, pour les couches de l'année, mais très marqué dans les régions humides.

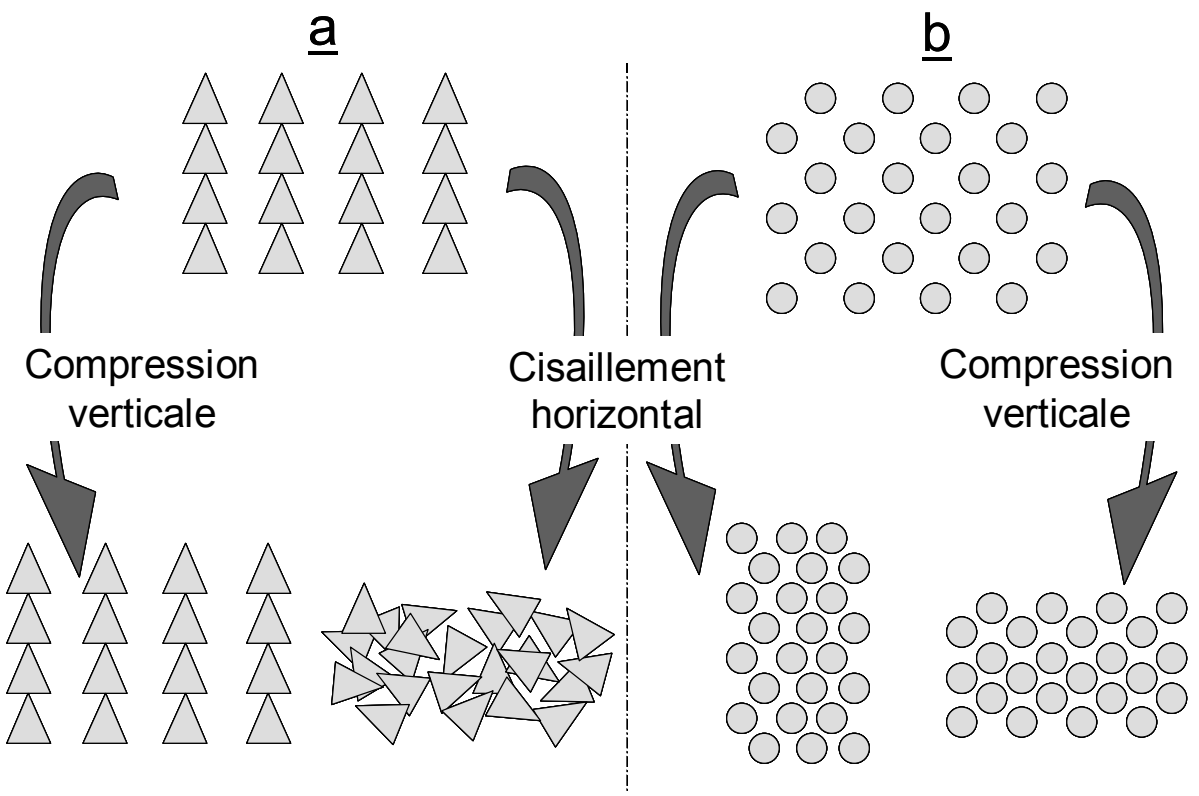


Figure I.16 : *Effets de l'anisotropie structurale de la neige sur son comportement mécanique. a) Les couches de cristaux très facettés, anisotropes résistent bien à la compression, mais se disloquent sous l'effet du cisaillement. b) Les couches de grains ronds, isotropes, se tassent de façon identique et modérée dans les deux cas.*

iii/ Effet du vent

Le vent désolidarise les grains de neige de leur couche, les érode mécaniquement ou par sublimation et éventuellement les fragmente en les transportant. Il les incorpore finalement dans une nouvelle couche, soit par frittage dans une zone exposée, soit délicatement dans une zone abritée (Pomeroy et Gray, 1990). L'effet augmente avec la force du vent et diminue avec la cohésion des couches de neige. Il peut difficilement perturber les couches profondes des manteaux neigeux épais. Son impact sera perceptible essentiellement dans les couches de surface. A l'inverse de l'accumulation, le rôle du vent est donc plus important dans les régions polaires que dans les régions tempérées.

Hormis son effet mécanique, le vent accélère la circulation d'air autour des cristaux de neige et amplifie les flux de vapeur d'eau au sein du manteau neigeux. Il concerne essentiellement les couches superficielles, mais reste perceptible à plusieurs mètres de profondeur (Albert, 1996, Albert et al., 2001) pourvu que des couches de gel ne bloquent pas la circulation de l'air (Colbeck, 1997). A court terme, le vent est donc un facteur d'accélération des processus thermodynamiques du métamorphisme.

I.B.1.b/ Les processus Thermodynamiques

Les processus thermodynamiques sont une conséquence du non-équilibre du manteau neigeux. La thermodynamique permet i/ de décrire les états d'équilibre et ii/ de justifier l'existence et les principaux rouages du métamorphisme. Les manifestations morphologiques du métamorphisme sont détaillées dans la section iii/.

i/ L'équilibre thermodynamique

La thermodynamique est un ensemble de théories qui s'appliquent à décrire les états d'équilibre des systèmes macroscopiques, comme le manteau neigeux et qui prédisent leur comportement au voisinage de ces états d'équilibre. Il est donc important de pouvoir définir un état d'équilibre. En voici deux approches intuitives qui ne se limitent pas aux équilibres thermodynamiques.

Equilibre et minimum local (Figure I.17a)

Considérons une bille dans un bol lâchée sans vitesse initiale sur un point donné de la surface du bol. C'est un solide indéformable soumis à la seule force de pesanteur. Nous savons par expérience qu'elle ne restera immobile qu'à un seul endroit, le fond du bol. Le fond du bol est un minimum local de l'énergie potentielle de pesanteur. L'état d'équilibre correspond à un minimum de l'énergie potentielle de pesanteur. Lorsque le système est soumis à plusieurs types de contraintes, comme des forces pressantes, des forces électriques, etc., on peut définir une grandeur thermodynamique adéquate qui est minimale dans un état d'équilibre. Cette fonction s'appelle l'enthalpie libre, G.

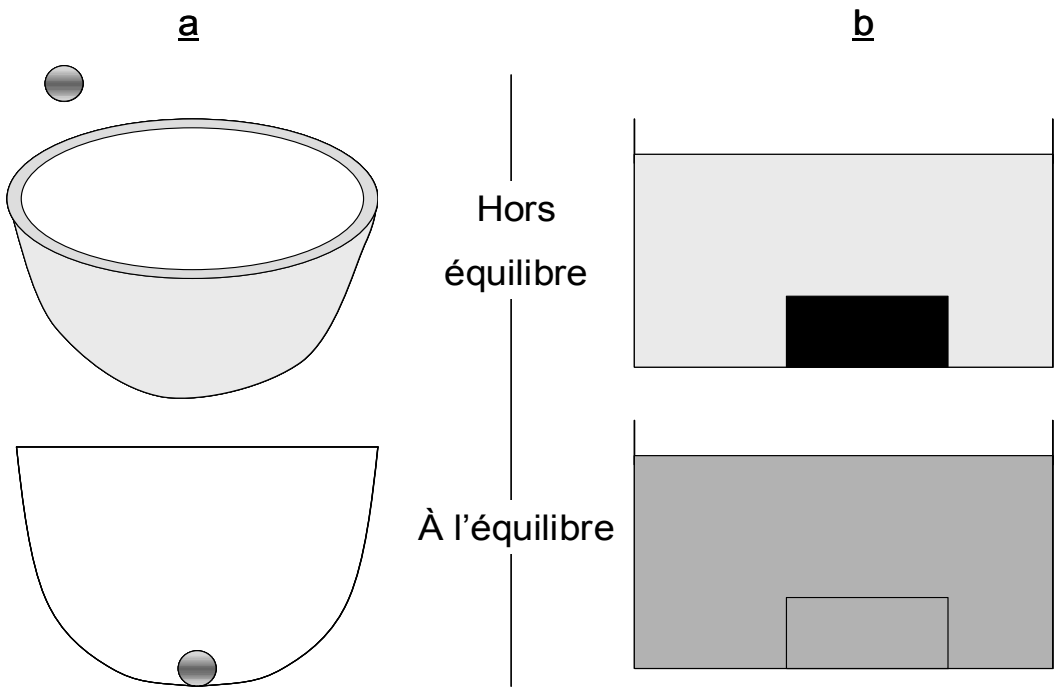


Figure I.17 : *Deux illustrations de la notion d'équilibre. a/ Une bille posée dans un bol est en équilibre mécanique au fond du bol, lorsque l'énergie potentielle de pesanteur est minimale. b/ Un solide chaud, en noir et un liquide froid, en gris clair, mis en contact évoluent vers une situation d'équilibre thermique où leur température est identique, en gris foncé.*

Equilibre et homogénéité (Figure I.17b)

Considérons maintenant le cas d'un brique chaude plongée dans un bain d'eau froide. La brique va se refroidir en transférant de la chaleur à l'eau qui va se réchauffer. Ce processus prend fin quand les températures des deux systèmes, l'eau et la brique, deviennent égales. Dans le cas où plusieurs paramètres sont susceptibles de varier, comme la pression, la température, etc., on peut là encore définir une grandeur thermodynamique dont la valeur est uniforme à l'équilibre. Cette fonction s'appelle le potentiel chimique, μ.

Ces deux approches sont compatibles et la thermodynamique établit un lien entre G et μ. Suivant les situations, il est plus facile d'utiliser l'une ou l'autre de ces définitions de l'équilibre.

Dans le cas du manteau neigeux, plusieurs phases coexistent :la phase solide, la phase gaz et dans le cas de la neige humide, la phase liquide. Il est alors plus commode de définir l'équilibre par l'égalité des potentiels chimiques des différentes phases, que par le minimum de l'enthalpie libre du système di ou tri-phasique pris dans son ensemble. Deux relations essentielles peuvent être déduites de l'égalité des potentiels chimiques entre la phase solide et la phase gaz à l'équilibre. Elles permettent de calculer la pression de vapeur d'eau en équilibre avec un grain de neige, c'est-à-dire la pression de vapeur saturante. L'équation de Clapeyron, démontrée en Annexe C, donne l'expression de la pression de vapeur saturante P_{sat} au dessus d'une surface de glace en fonction de la température T :

$$P_{sat}(T) = P_{sat}(T_0)\exp\left[-\frac{L}{R}\left(\frac{1}{T}-\frac{1}{T_0}\right)\right] \qquad \text{(I.12)}$$

Dans cette équation, R=8.314 $J.K^{-1}.mol^{-1}$ est la constante des gaz parfait, L est la chaleur latente de sublimation. La pression de vapeur saturante est une fonction croissante de la température. L'équation de Kelvin, démontrée en Annexe D, donne l'expression de la pression de vapeur saturante P_{sat} au dessus d'une surface de glace en fonction de son rayon de courbure R_c :

$$P_{sat}(T,R_C) = P_{sat}(T,\infty)\exp\left[-\frac{2\gamma V_m}{RT}\frac{1}{R_C}\right] \qquad \text{(I.13)}$$

V_m est le volume molaire de la glace et γ est l'énergie de surface. La pression de vapeur saturante est une fonction décroissante du rayon de courbure du grain. Ces deux équations essentielles permettent de calculer la pression de vapeur d'eau en équilibre à la surface d'un grain de neige de rayon de courbure R_c, à la température T. Cependant, le manteau neigeux n'est jamais à l'équilibre et subit donc en permanence les effets du métamorphisme.

ii/ Causes et principes du métamorphisme

Les causes du métamorphisme

Le manteau neigeux n'est ni un système isolé, ni même un système fermé (Figure I.18). Il est soumis à des contraintes mécaniques constantes, comme l'accumulation, ou ponctuelles, comme le vent. Il perd de la matière par sublimation ou fusion et en gagne par condensation de vapeur d'eau ou

accumulation de neige. Il échange de l'énergie avec l'atmosphère et le sol, par conduction, convection, rayonnement et par des flux de chaleur latente. Le flux géothermique réchauffe la base du manteau neigeux en permanence et dans les régions tempérées où le sol ne gèle pas, il maintient la température à 0°C, le point de fusion de la glace. Les conditions de température et de couverture nuageuse dans l'atmosphère fixent la température de surface qui est soumise par conséquent à de fortes variations. L'effet de la température de l'atmosphère est clair. Celui de la couverture nuageuse est double. D'une part, la présence de nuages limite l'apport radiatif d'énergie par le soleil pendant la journée. Mais d'autre part, elle réfléchit le rayonnement infra-rouge émis par la neige, ce qui réchauffe la surface du manteau neigeux. A l'inverse, lorsque le ciel est clair, le rayonnement infra-rouge est totalement évacué vers l'atmosphère et la surface se refroidit. Ces interactions perpétuelles et variables dans le temps introduisent en permanence des inhomogénéités de température. La forme et la taille des grains varient également au sein du manteau neigeux. Les déséquilibres sont donc causés essentiellement par des gradients de température T et de rayon de courbure r_{ij} de l'interface entre les phases i et j.

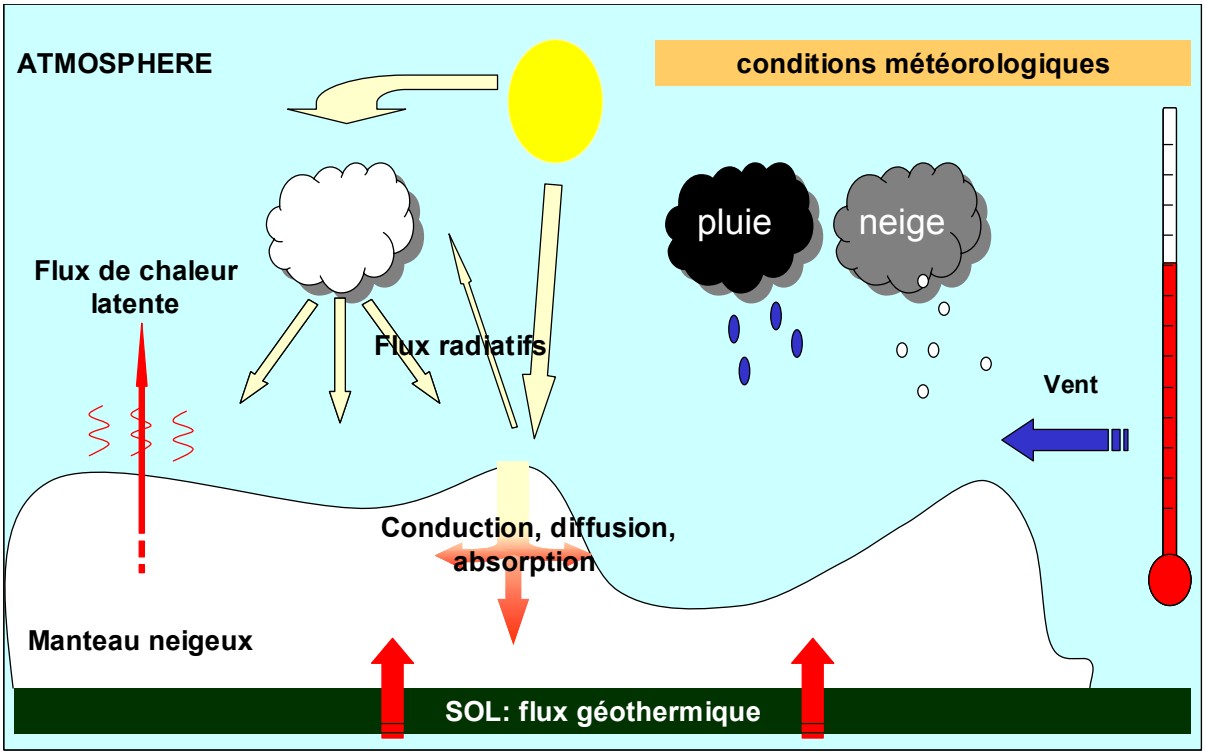


Figure I.18 : *Echanges de matière et d'énergie entre le manteau neigeux et son environnement, le sol et l'atmosphère. Les conditions météorologiques fluctuantes perturbent en permanence le manteau neigeux.*

Les mécanismes qui remédient à ces déséquilibres sont des transferts de chaleur des zones chaudes vers les zones froides et des transferts de matière des zones convexes vers les zones moins convexes (Figure I.19). Ces mécanismes diffèrent entre les situations de faibles gradients thermiques et les situations de forts gradients thermiques.

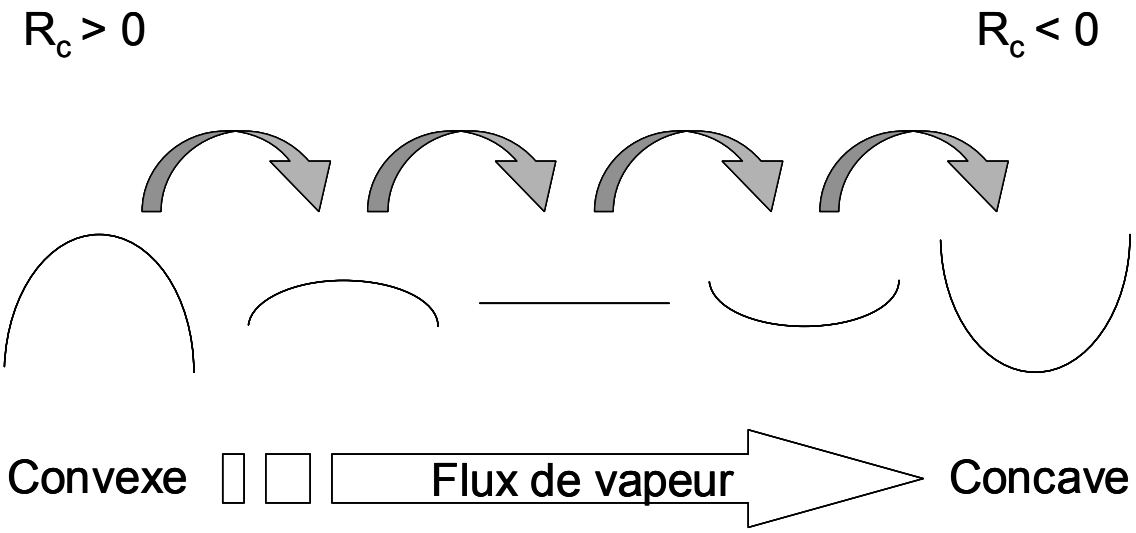


Figure I.19 : *Flux de vapeur à température constante : les convexités se subliment, les concavités se remplissent.*

Situations de gradients thermiques faibles

Ces situations surviennent dans la neige humide où la présence d'eau liquide implique l'existence d'un équilibre de fusion-solidification et donc, en principe, une température homogène de 0°C. On peut également les rencontrer dans des manteaux neigeux épais, qui minimisent les gradients thermiques, ou lors de conditions atmosphériques stables où la température varie peu. Dans ce cas, les contraintes thermodynamiques imposées par le milieu extérieur, les gradients de température, sont faibles et les flux de matière sont pilotés par les différences de rayons de courbure entre les grains de neige.

Les flux de matière et les flux de chaleur sont indissociables, car la condensation et la solidification de matière libèrent de l'énergie en fixant des molécules, alors que la sublimation et la fusion consomment de l'énergie en libérant des molécules. Si le transport de matière est plus rapide que le transfert de chaleur, un grain qui croît ne pourra pas évacuer la chaleur latente de condensation, sa température va augmenter et sa croissance va ralentir. Les flux de matière seront donc limités par la vitesse de transfert thermique. Réciproquement, si les transferts thermiques sont très rapides, c'est le transport de matière qui va limiter l'évolution. L'interdépendance des flux de matière et des flux de chaleur est capitale pour comprendre le métamorphisme du manteau neigeux en conditions quasi-isothermes. Comme ils dépendent de la teneur en eau liquide (TEL) du manteau neigeux, ce paramètre est essentiel pour décrire le métamorphisme de faible gradient.

Si la neige est saturée d'eau, le transport de matière entre deux grains s'effectue nécessairement en phase liquide. L'eau étant, en première approximation, un milieu incompressible, le transport de matière est donc extrêmement rapide (Figure I.20). En revanche, la chaleur se propage par conduction, dans la phase liquide ou dans la glace, mais de toute façon beaucoup plus lentement (Colbeck, 1973, 1980). Par conséquent, le transport de la chaleur est le facteur qui limite l'intensité du métamorphisme. Comme les flux de chaleur ne sont pas instantanés, des différences de températures apparaissent forcément entre les grains qui poussent et ceux qui fondent. Bien sûr, ces

différences sont faibles, de l'ordre de quelques dixièmes, voire centièmes de degrés, mais elles existent forcément dans un système hors-équilibre.

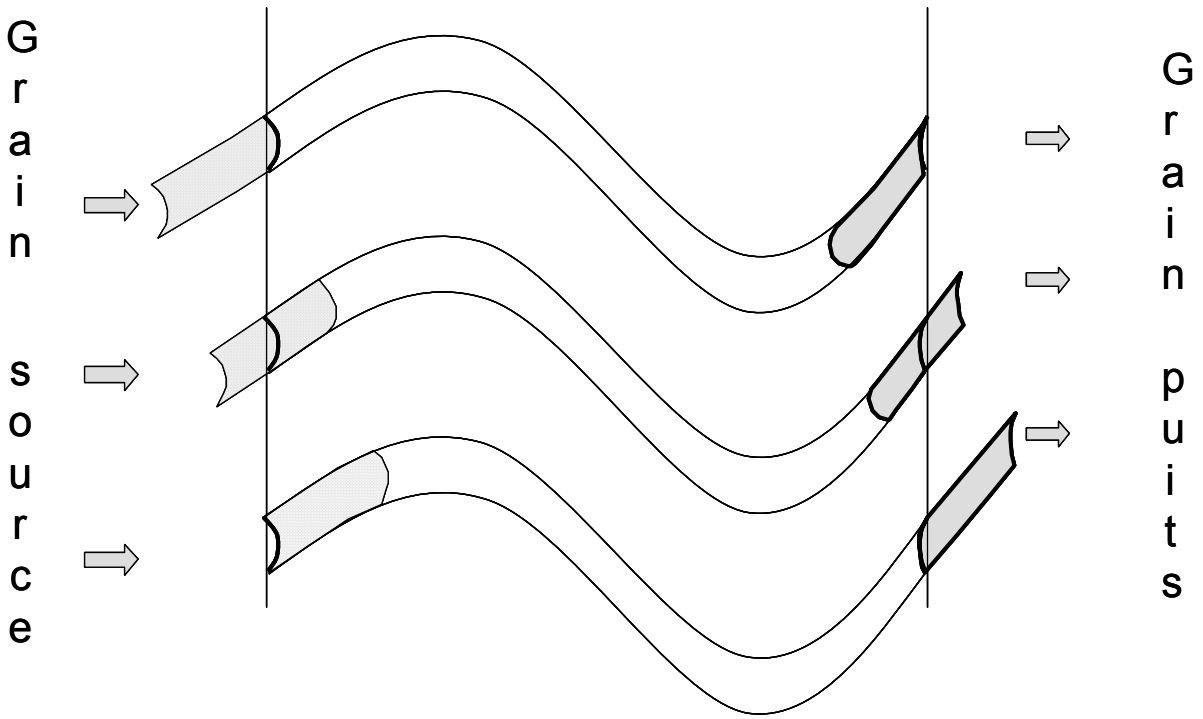


Figure I.20 : *Schéma du transport de matière dans une neige saturée d'eau, entre un grain source de matière et un grain puits de matière. Les trois tuyaux représentent une galerie remplie d'eau à 3 étapes successives de ce transfert. L'eau liquide libérée par le grain source (en pointillés) pousse celle contenue dans la galerie, car l'eau est un fluide incompressible. Ceci provoque la croissance simultanée du grain puits à partir de l'eau contenue dans la zone grisée. Ce processus est rapide.*

Le métamorphisme de neige humide saturée d'eau suit donc le rythme du transfert de chaleur qui est le facteur limitant. Ce processus est très rapide et les grains de neige s'arrondissent en quelques heures. Raymond et Tusima (1979) ont étudié la vitesse de croissance des grains dans une neige saturée d'eau et ont relevé une loi de croissance cubique pour le rayon moyen des grains de glace, $R^3 - R_0^3 = K\,t$. Cette équation reste valable, avec un coefficient K inchangé, tant que l'eau percole, c'est à dire tant que deux points peuvent être reliés systématiquement sans sortir de la phase liquide (Brun, 1989). Lorsque la neige n'est pas saturée, des bulles d'air restent piégées dans des cavités, prisonnières du liquide. Lorsque la teneur en eau liquide décroît, il vient un moment où l'eau ne percole plus. Le transport de matière s'effectue alors partiellement en phase vapeur, par diffusion et donc beaucoup plus lentement (Figure I.21). Le métamorphisme est peu à peu limité non seulement par le transfert de chaleur, mais aussi par celui de matière. La loi de croissance est toujours cubique, mais le taux de croissance décroît très rapidement avec la TEL en dessous du seuil de percolation (Brun, 1989).

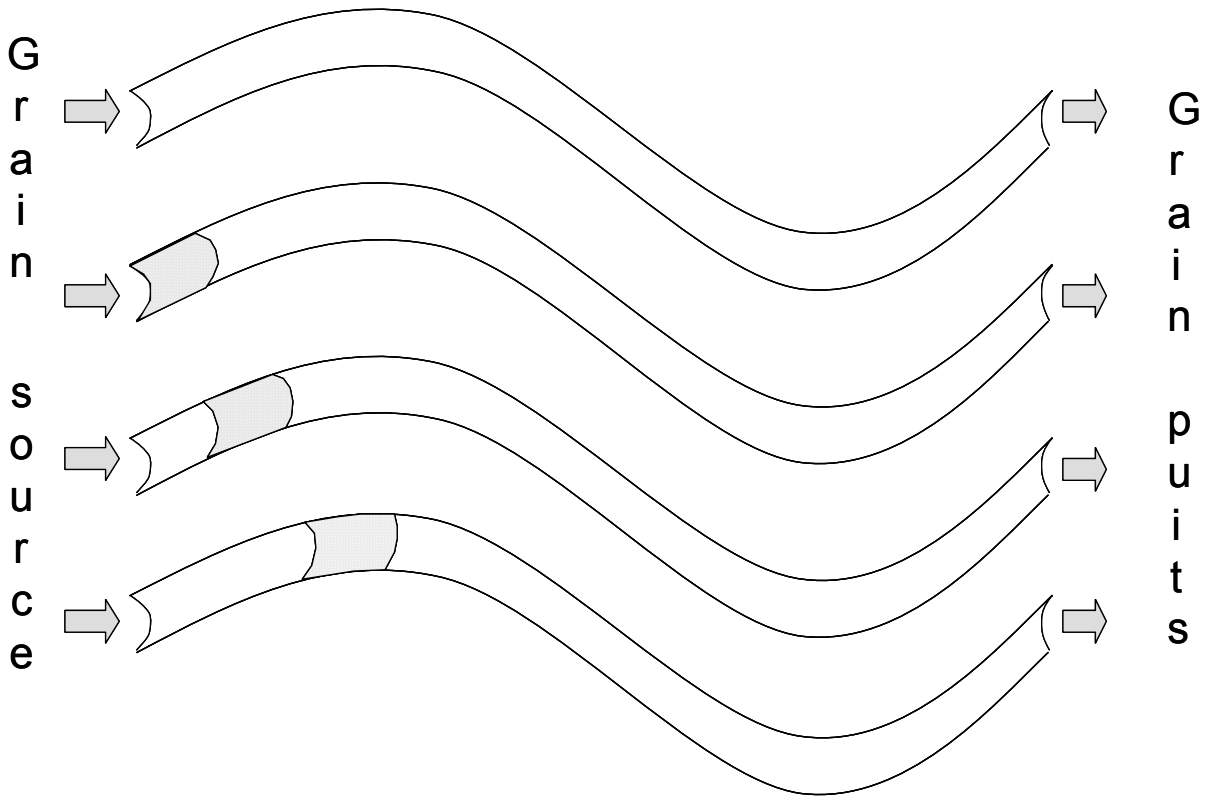


Figure I.21 : *Schéma du transport de matière dans une neige sèche, entre un grain source de matière et un grain puits de matière. Cette fois, la vapeur d'eau libérée par le grain source doit progresser par diffusion vers le grain puits, car l'air est compressible. Ce processus est lent.*

En l'absence de phase liquide, le transport de matière est beaucoup plus lent que les transferts thermiques. Les transformations morphologiques dans la neige sèche, sous faible gradient thermique, sont donc beaucoup plus lentes que dans la neige humide, mais elles ont une même origine : les gradients de rayon de courbure. Cependant, en l'absence d'eau liquide, la température de la neige n'est pas contrainte à rester voisine de 0°C par l'équilibre de fusion-solidification. La neige sèche est donc très souvent soumise à des gradients de température importants. Sturm et Benson (1997) ont ainsi relevé des gradients de 350°C.m^{-1} dans un manteau neigeux subarctique, près de Fairbanks en Aklaska. Nous allons voir maintenant que les gradients thermiques prennent souvent le pas sur les gradients de rayon de courbure et dirigent généralement le métamorphisme de neige sèche.

Situations de gradients thermiques forts

Des gradients thermiques importants ne peuvent apparaître que dans la neige sèche. Dans la neige sèche, le transport de matière s'effectue par diffusion de vapeur d'eau dans l'air. Les flux de vapeur d'eau sont initiés par les gradients de pression de vapeur saturante, issus des gradients de température et de courbure suivant les équations [I.12] et [I.13]. Plus les gradients sont forts, plus les flux de matière sont élevés et plus le métamorphisme est rapide. La Figure I.22 compare les effets sur la pression de vapeur saturante, d'une différence de rayon de courbure R_c ou de température ΔT entre deux grains distants de 1mm. L'effet de la courbure a été calculé à la température T_0 entre une

surface plane et une surface convexe de rayon R_c, celui de la température entre deux surfaces planes de températures T_0 et $T_0+\Delta T$. La courbe représente le lieu des points (R_c , ΔT) pour lesquels ces différences de pression de vapeur saturante sont identiques. La zone hachurée correspond aux conditions qui prévalent généralement dans le manteau neigeux, c'est-à-dire des rayons de courbure compris entre 1 μm et l'infini et des gradients de température compris entre 1 et quelques centaines de degrés par mètre. On constate que les gradients thermiques produisent généralement des écarts de pression de vapeur saturante beaucoup plus importants que les gradients de rayon de courbure.

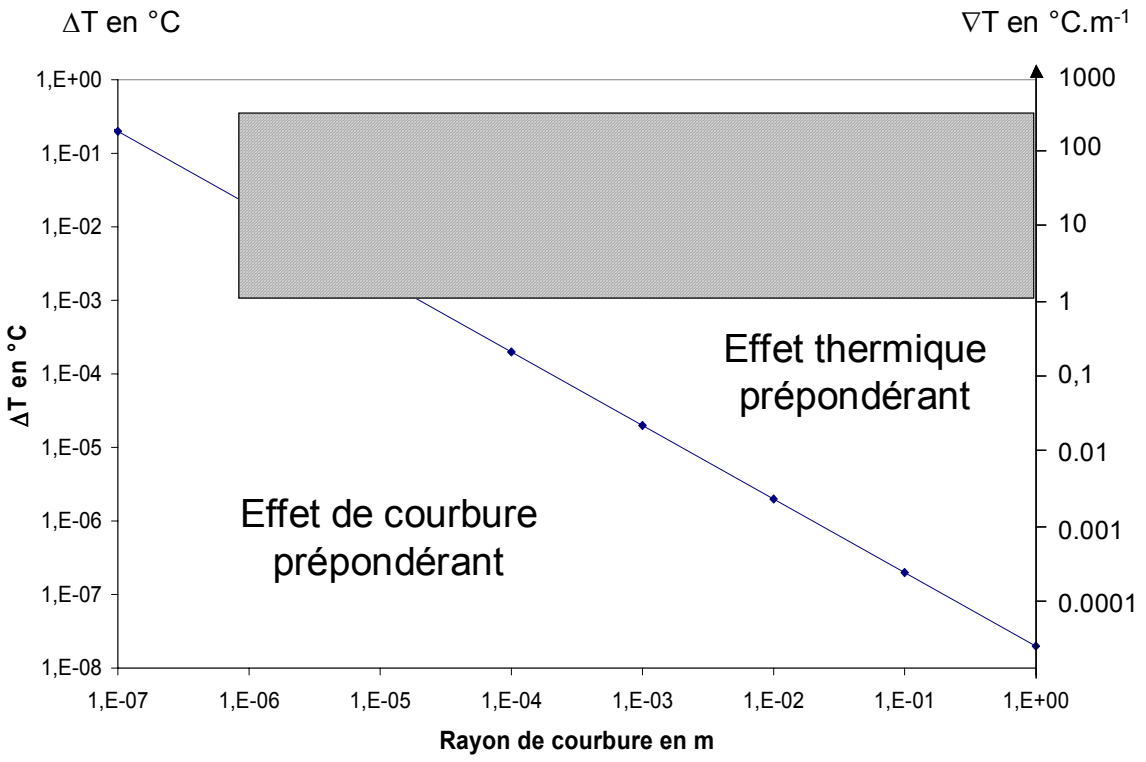


Figure I.22 : *Lieu des points (R_c, ΔT) pour lesquels la variation de pression de vapeur saturante due au rayon de courbure R_c est égale à celle produite par l'écart de température ΔT. La zone hachurée représente les conditions généralement rencontrées dans le manteau neigeux. Le gradient de température correspondant à ΔT pour une distance de 1 mm entre les deux structures est également donné.*

Ceci n'exclue pas la possibilité que des conditions de température particulièrement stables sur des manteaux neigeux très épais, puissent conduire à un métamorphisme essentiellement gouverné par les hétérogénéités de courbure. Cependant, les gradients pression de vapeur sont dans ce cas très faibles et imposent un rythme d'évolution extrêmement lent (Colbeck, 1980, 1982). En outre, les structures fines susceptibles d'évoluer sous l'effet prédominant des gradients de courbure se trouvent dans les couches superficielles de neige fraîche, particulièrement sensibles aux fluctuations thermiques de l'atmosphère. Le métamorphisme de neige sèche est donc gouverné, dans la grande majorité des cas, par les fluctuations de températures qui lui sont imposées. Nous allons maintenant nous intéresser aux transformations morphologiques qui résultent de ces processus métamorphiques.

iii/ métamorphisme et transformations morphologiques

Neige humide :

Les propriétés structurales et donc physiques des couches de neige sont clairement marquées par leur histoire métamorphique (Colbeck et autres, 1991 ; ce travail, article 1). Le métamorphisme de neige humide est régi par la minimisation des gradients de rayons de courbure. En conséquence, les structures très convexes comme des aiguilles fines ou des microstructures protubérantes doivent disparaître, de même que les structures très concaves comme les colonnes creuses ou les joints de grains très fins. De fait, les cristaux de neige humide ont une forme arrondie (Figure I.23a et b). Leur taille moyenne augmente rapidement suivant la loi cubique de Raymond et Tusima (1979). Des agglomérats se forment (Figure I.23c et d) pour limiter l'aire de l'interface gaz-glace dont l'énergie de surface est importante. La section des joints de grains augmente (Figure I.23b), ce qui renforce la cohésion de la couche. Les ménisques d'eau qui se forment dans les zones concaves peuvent se solidifier si la couche de neige gèle, ce qui augmente encore la solidité des joints de grains. Le métamorphisme de neige humide se traduit donc par une augmentation rapide de la taille des grains et de la densité de la neige. Ces couches, une fois regelées, ont une forte résistance mécanique.

Neige sèche :

Les mêmes évolutions structurales sont attendues dans les couches de neige sèche en conditions quasi-isothermes, mais elles sont beaucoup plus lentes. En outre, ces conditions se maintiennent généralement pendant un laps de temps limité. Nous nous focaliserons donc sur les évolutions morphologiques observées en présence de gradients de températures, puisqu'ils contrôlent généralement l'ensemble du processus métamorphique dans la neige sèche.

De multiples observations expérimentales (Seligman, 1936 ; De Quervain, 1958 ; Marbouty, 1980 ; Colbeck, 1982, 1983b ; Sturm et Benson, 1997) montrent que la taille des grains de neige augmente lors du métamorphisme et que les grains de neige sont d'autant plus facettés qu'ils ont évolué en présence de gradients de température intenses (Figure I.24). En outre, plus les cristaux sont facettés, plus les joints de grains sont rares et plus la cohésion des couches est faible (**I.B.1.a/**, sous-section i/). La limite qui sépare la croissance de cristaux facettés de celle de cristaux arrondis est souvent fixée à 20°C.m^{-1} (Marbouty, 1980). Par convention, le métamorphisme d'isothermie et le métamorphisme de gradient désignent le métamorphisme de part et d'autre de cette limite. Le développement, sous faible gradient thermique, de cristaux arrondis est en effet compatible avec un processus dirigé par les gradients de rayons de courbure et l'on peut supposer, sans l'expliquer pour l'instant, que la morphologie facettée soit une conséquence du métamorphisme en présence de gradients de température forts. D'après la Figure I.21, cependant, la limite entre les deux régimes devrait être beaucoup plus basse, vers 0,2°C.m^{-1}. La thermodynamique ne permet pas d'expliquer seule cette transition morphologique. Nous l'acceptons pour l'instant, sans en chercher la cause à l'échelle du manteau neigeux et nous décrivons maintenant l'impact de la température et de la densité sur le métamorphisme de neige sèche.

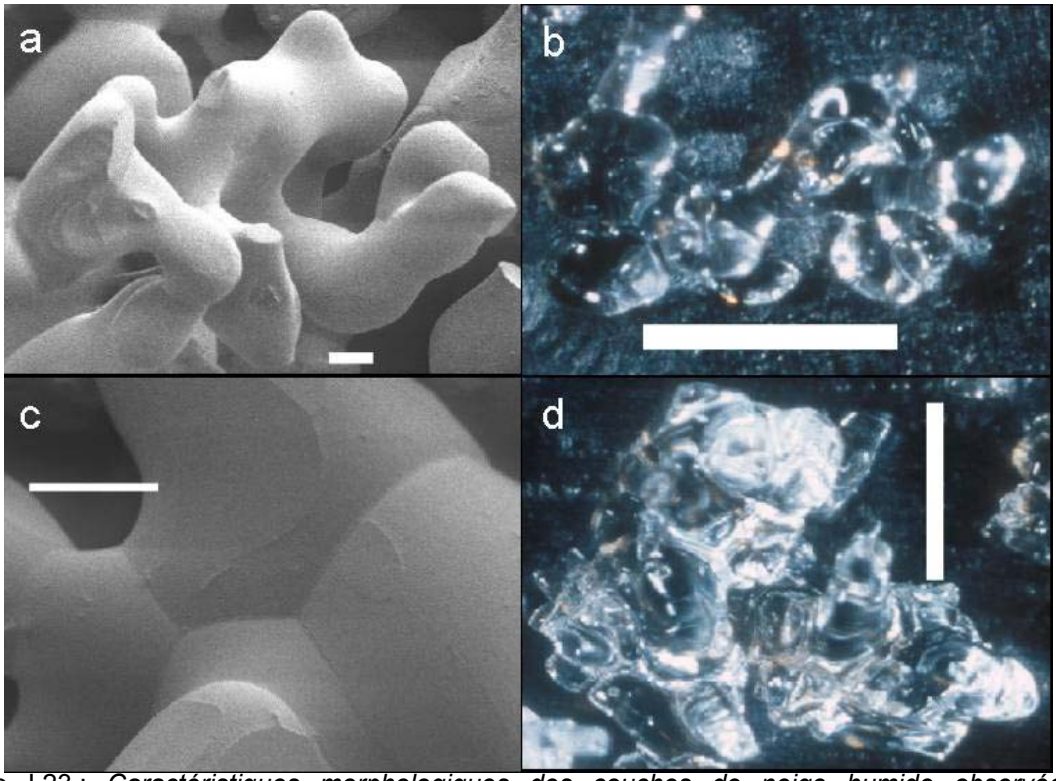


Figure I.23 : *Caractéristiques morphologiques des couches de neige humide observées par microscopie électronique (a et c, barre d'échelle :100 μm) et optique (b et d, barre d'échelle :1 mm). L'arrondissement des grains (a et b), la formation d'agrégats et de joints de grains (c et d) sont nets.*

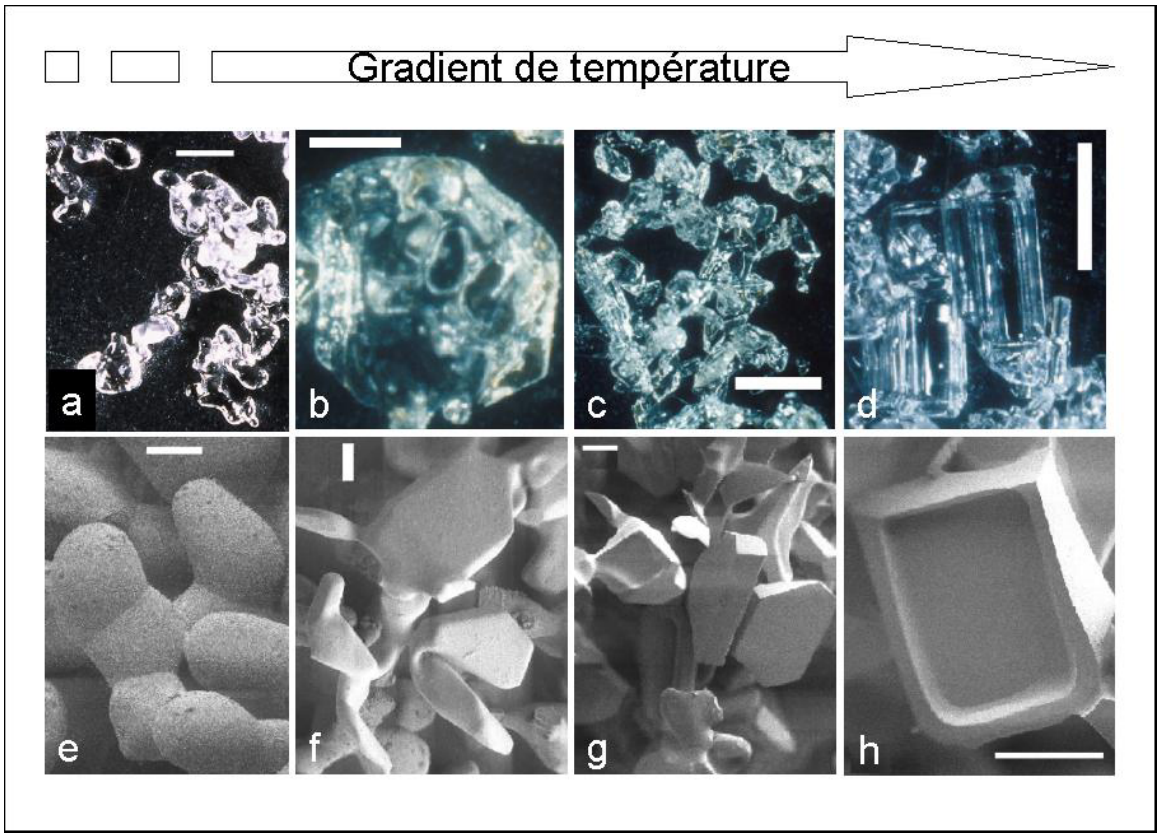


Figure I.24 : *Effet du gradient de température sur la morphologie des cristaux observé par microscopie optique (a, b, c et d, barre d'échelle :1 mm) et électronique (e, f, g et h, barre d'échelle :10 μm). La proportion de structures facettées augmente de gauche à droite avec le gradient de température subi pendant la métamorphose.*

Les gradients de température ne génèrent des flux de vapeur significatifs que si la quantité de vapeur d'eau disponible est importante. Or, d'après la loi de Clapeyron [I.12], la pression de vapeur saturante qui détermine la quantité d'eau disponible dans l'air interstitiel augmente exponentiellement avec la température. Quantitativement, la pression de vapeur saturante vaut 402 Pa à –5°C et 38 Pa à –30°C (Pruppacher et Klett, 1978). Pour un même gradient de température, les flux de vapeur sont donc 10 fois plus importants à –5°C qu'à –30°C. Les cristaux de givre de profondeur (Figure I.15) ont une forme striée et sont caractéristiques d'un métamorphisme de gradient intense. S'ils se forment, ils sont toujours plus développés à la base des manteaux neigeux, là où la température est la plus élevée grâce au flux géothermique. Ils se développent parfois, mais dans des proportions plus restreintes, dans les couches supérieures ou la température est plus basse. La densité de la couche de neige joue également un rôle important dans l'établissement du métamorphisme de gradient.

Le manteau neigeux est un matériau poreux dont la densité varie de 0,01 pour certaines neiges dendritiques tombantes à 0,55 pour des neiges fortement frittées. Plus de la moitié de l'espace est rempli d'air, ce qui fait de la neige un excellent isolant thermique qui freine la propagation de la chaleur. Le gradient de température dans les couches de neige résulte de cette résistance thermique qui augmente globalement avec la fraction volumique d'air et donc décroît avec la densité (Sturm et al., 1997). Les gradients thermiques et avec eux les flux de vapeur sont plus faibles dans les couches denses. Ceci est cohérent avec le fait que les cristaux très facettés qui caractérisent le métamorphisme de gradient ne se développent pas dans les couches de densité supérieure à 0,3 (Marbouty, 1980; Colbeck, 1983a).

Bilan :

Les nombreuses études dédiées à l'observation du manteau neigeux dans son ensemble ont permis d'expliquer l'essentiel des processus métamorphiques grâce à la thermodynamique. Les grains de neige grossissent au cours du temps. La rapidité des transformations morphologiques qui s'opèrent dans la neige humide s'explique par le transport de matière en phase liquide. Le métamorphisme, gouverné par les gradients de rayon de courbure, est alors limité par la propagation de la chaleur. Il génère des grains ronds. Le métamorphisme de neige sèche est limité par le transport de matière par diffusion en phase vapeur. Il est contrôlé la plupart du temps par les gradients de température. Plus le gradient est fort, plus le métamorphisme est rapide et plus les cristaux sont facettés et grossissent vite. Cette transition progressive avec le gradient de température de cristaux arrondis vers des cristaux facettés n'est pas explicable par la seule thermodynamique. Les mécanismes généraux sont maintenant cernés et nous allons étudier l'effet du métamorphisme sur la surface spécifique.

I.B.2/ Métamorphisme et surface spécifique : Article 2 et Article 3

"structure, microphysics, and surface area of the Arctic snowpack near Alert during the Alert 2000 campaign"

et

"evolution of the specific surface area and of crystal morphology of Arctic fresh snow during the Alert 2000 campaign"

Le métamorphisme affecte la forme et la taille des grains. Or d'après l'article 1, la surface spécifique de la neige est fortement corrélée à la morphologie et à l'âge des cristaux de neige. On peut donc s'attendre à un effet important du métamorphisme sur la surface spécifique. D'après les équations (I.1) et (I.2), la surface spécifique diminue quand la taille des structures augmente. Comme les grains de neige grossissent au fur et à mesure du métamorphisme, la surface spécifique devrait décroître avec l'âge de la neige, ce qui est également conforme à l'article 1. Les observations rapportées ici se fondent sur l'observation du manteau neigeux d'Alert au cours de la campagne PSE2000, afin de décrire l'évolution temporelle de la surface spécifique en liaison avec le métamorphisme. Ceci permet de quantifier l'effet du métamorphisme sur la surface spécifique de la neige et donc sur la capacité du manteau neigeux arctique à influencer la chimie atmosphérique. Après un résumé étendu des deux articles (**I.B.2.a/**), les textes intégraux sont présentés dans la sous-section **I.B.2.b/**.

I.B.2.a/ Résumé étendu

L'article 2 s'attache essentiellement à la description des spécificités du manteau neigeux arctique et de son mode de formation. Ce cadre général est en effet nécessaire à l'interprétation adéquate des évolutions de surface spécifique détaillées dans l'article 3. Les deux articles sont étroitement liés et nous en proposons un résumé commun pour faciliter la lecture et éviter les redondances. Lorsqu'un thème est abordé préférentiellement dans l'un des deux articles celui-ci est signalé entre parenthèses.

i/ Méthodes expérimentales (article 2)

Plusieurs puits ont été creusés en différents endroits représentatifs du manteau neigeux pour en relever la stratigraphie. Les caractéristiques de certaines couches ont été étudiées en détail au cours du temps par des mesures de densité, de température, de surface spécifique par adsorption de méthane à 77 K et par des observations optiques au moyen d'une loupe et de macrophotographies. Des précautions ont été prises lors des prélèvements pour perturber le moins possible la structure des échantillons, en évitant de les compacter, fragmenter ou réchauffer.

ii/ Météorologie (article 2)

Les conditions météorologiques à Alert sont caractérisées par des températures très basses, une accumulation faible et des périodes calmes entrecoupées de nombreuses tempêtes de vent. Les températures sont négatives 10 mois sur 12 et inférieures à –10°C entre octobre et mai (cf. Fig. 1. de l'article 2). En conséquence, la pression de vapeur saturante de l'eau est très basse et les précipitations très faibles, avec une moyenne annuelle de 150 mm d'équivalent eau. Par temps clair, du givre de surface se forme en permanence à la surface du manteau neigeux par condensation de vapeur d'eau atmosphérique. Ces cristaux facettés (Figure I.25) atteignent 10 à 20 mm lorsque des conditions calmes et dégagées se maintiennent. Les épisodes de vent sont fréquents, et il atteint parfois les 100 $km.h^{-1}$. Lors des tempêtes, des masses d'air chaud d'altitude viennent se mélanger à la couche d'air froid de surface et provoquent une augmentation de température. La faible accumulation et les tempêtes de vent sont deux éléments déterminants pour la structure et les caractéristiques du manteau neigeux.

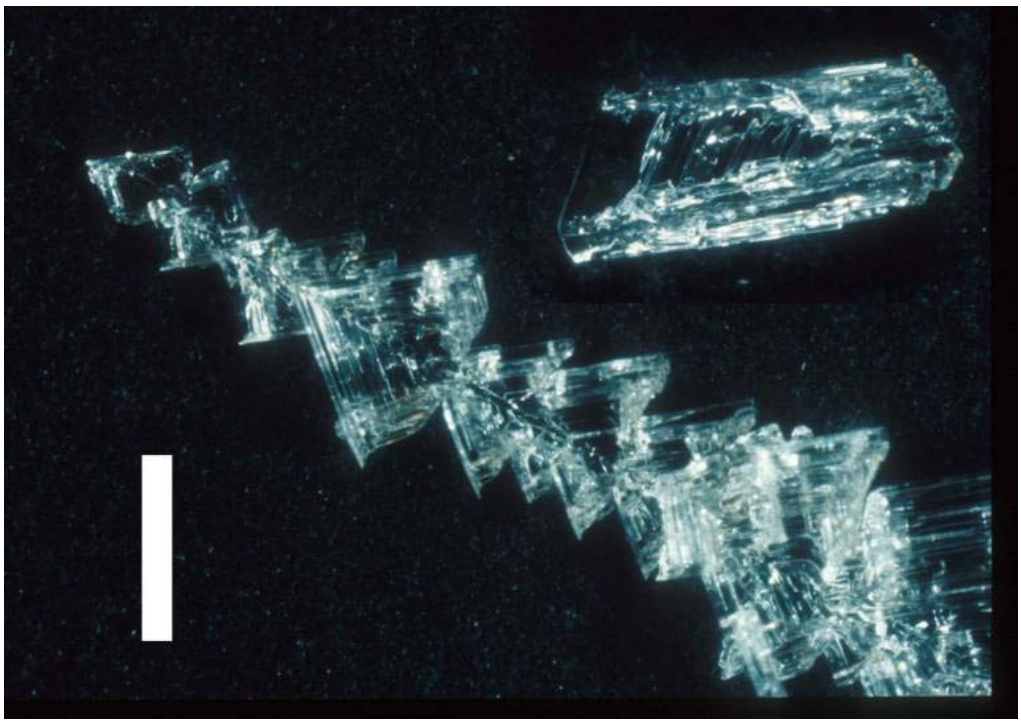


Figure I.25 : *Cristaux de givre de surface formés en surface du manteau neigeux par condensation de vapeur d'eau atmosphérique. Barre d'échelle :1mm.*

iii/ Mécanisme de formation du manteau neigeux (article 2)

Les précipitations sont rares et peu abondantes. Le vent est donc le principal responsable de la stratification du manteau neigeux. Les stratigraphies observées sur la banquise montrent une variabilité beaucoup plus forte que sur la terre ferme. En outre, l'essentiel de nos observations a été effectué sur la terre ferme et nous y limitons donc notre description. La Figure I.26 décrit de façon synthétique les principes qui gouvernent la construction du manteau neigeux sur la terre ferme. Nous n'avons pas pu observer les étapes a/, b/ et c/ et elles sont donc spéculatives.

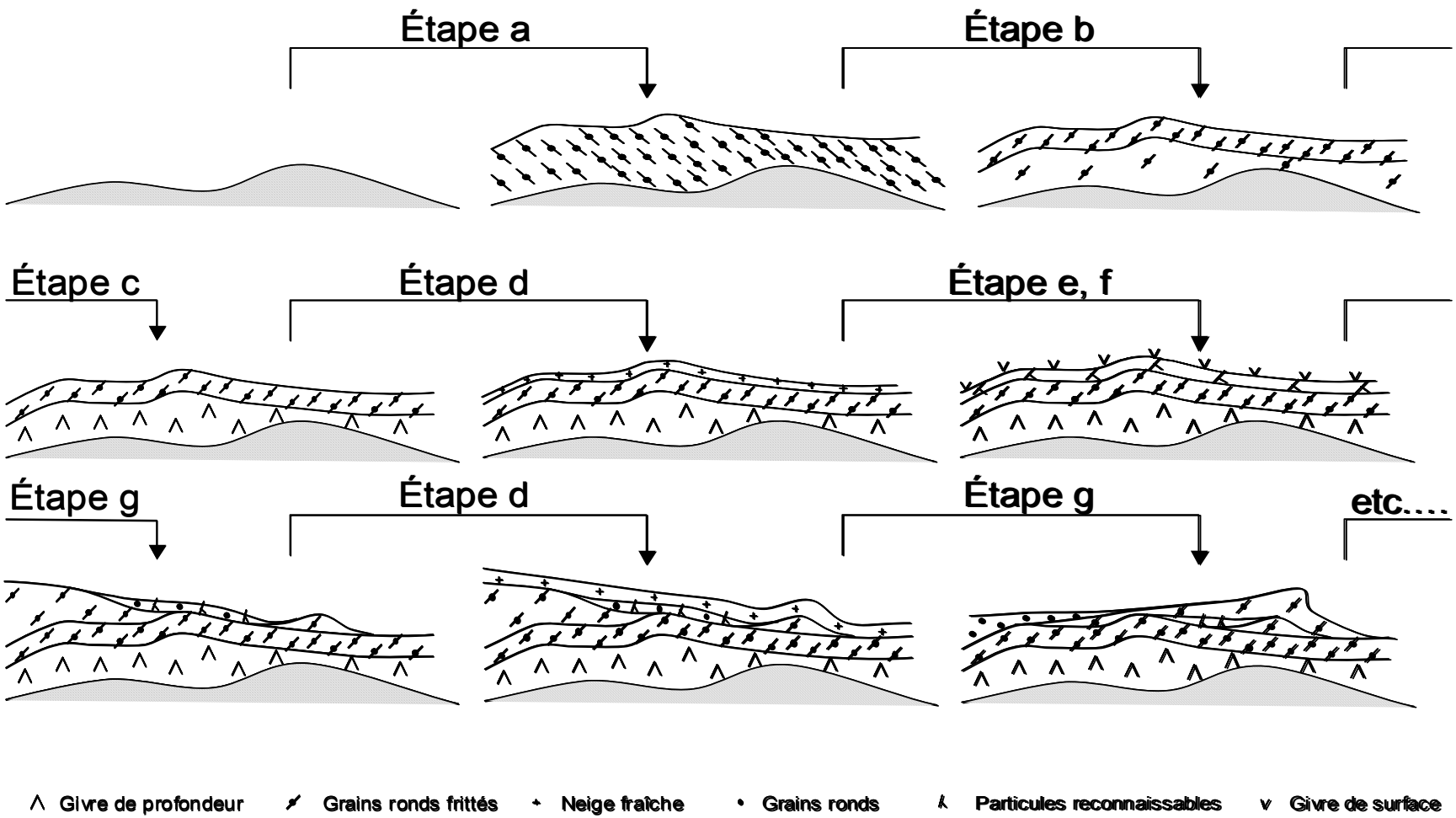


Figure I.26 : *Illustration du mécanisme de formation du manteau neigeux à Alert sur un cas fictif, à l'aide de 9 stratigraphies. Etape a : Formation d'une couche de neige dense, frittée. Etape b :perte de matière par sublimation, la densité diminue sauf dans une mince couche en surface. Elle devient inférieure à la limite de formation du givre de profondeur. Etape c : formation de givre de profondeur. Etape d , dépôt par temps calme d'une couche de neige uniforme. Etape e : la neige évolue sous l'effet du métamorphisme. Etape f : Du givre de surface se forme par condensation de vapeur d'eau. Etape g : une tempête de vent emporte les couches de neige peu cohésive, érode les grains de neige et crée des dunes de neige denses, les sastrugi, en frittant les grains de neige. Quelques couches de neige peu denses sont déposées à l'abri des sastrugi. Les étapes d, e, f et g se répètent ensuite.*

Etape a (Spéculative):

Au début de l'automne, les tempêtes sont nombreuses, la température est encore élevée, entre 0 et –10°C, et le taux d'humidité de l'air important. Les précipitations relativement abondantes forment une couche de neige de quelques dizaines de centimètres, frittée par le vent. La densité de cette couche de neige est donc sans doute élevée et supérieure à 0,3. Le givre de profondeur ne peut pas se former.

Etape b (Spéculative):

Le rayonnement solaire pénètre dans le manteau neigeux et réchauffe la couche située juste sous la surface (Colbeck, 1989 ; Alley et al., 1990). Au début de l'automne, le sol n'est pas encore gelé et le flux géothermique réchauffe lui aussi la base du manteau neigeux. A l'exception d'une fine pellicule en surface de la neige, l'ensemble de ce fin manteau neigeux est donc réchauffé et peut atteindre une température 4 à 5 °C plus élevée que l'atmosphère. Il perd alors de la masse par sublimation et sa densité peut chuter de 0,1 $g.cm^{-3}$ en quelques jours.

Etape c (Spéculative) :

Si la densité chute suffisamment, elle peut tomber sous le seuil de formation du givre de profondeur. Celui-ci se développe alors rapidement sous l'effet combiné des fortes températures et des forts gradients de températures présents dans la couche de neige. La pellicule de surface, refroidie par l'atmosphère, reste dense et compacte. Elle évite que le givre de profondeur ne soit balayé par les tempêtes de vent.

Les étapes d, e et f se répètent ensuite régulièrement, dans un ordre quelconque, entre octobre et mai.

Etape d :chute de neige

Une couche de neige fraîche est déposée.

Etape e : métamorphisme

Les cristaux se transforment sous l'effet des processus thermodynamiques du métamorphisme. Les transformations morphologiques sont lentes car les températures sont basses.

Etape g : croissance de givre de surface

L'humidité de l'air est faible en raison des basses températures et le ciel est généralement dégagé. La surface de la neige se refroidit radiativement et la vapeur d'eau se condense en surface du manteau neigeux. Du givre de surface se développe (Figure I.25).

Etape f :épisode de vent

Toute couche de neige dont la cohésion est insuffisante est balayée par le vent et d'anciennes couches sont mises à jour. Toutes les couches emportées sont mélangées et leur cristaux sont cassés mécaniquement et érodés par sublimation. Finalement, une nouvelle structure apparaît. Des dunes compactes et denses de quelques dizaines de centimètres à quelques mètres de long pour quelques centimètres d'épaisseur, appelées sastrugi, se forment par frittage sous l'effet du vent. Des densités aussi fortes que 0,52 ont été mesurées. Certains grains de neige sont déposés à l'abri du vent et forment des couches peu denses et peu cohésives. Ces mêmes couches peuvent rester en

surface ou être ensevelies sous un autre sastrugi lorsque la force du vent augmente progressivement.

La succession incessante de tempêtes de vent remodèle en permanence la topologie du manteau neigeux. Ce mécanisme de formation se traduit par un enchevêtrement de structures de dimensions, orientations, densités et compositions extrêmement variées. En conséquence, les puits que nous avons creusés ont montré des stratigraphies très différentes, aussi bien temporellement que spatialement, même à quelques dizaines de centimètres de distance. Les conditions dans lesquelles se déroule le métamorphisme sont donc très fluctuantes, en particulier en ce qui concerne la densité des couches de neige.

iv/ Corrélation surface spécifique – microstructure (article 3)

Le mode de formation du manteau neigeux produit des couches de neige de morphologies et de surfaces spécifiques très variables. De façon générale, la surface spécifique décroît avec la profondeur, donc avec l'âge de la neige. Cette observation s'interprète aisément en termes de taille de grains. En effet, les neiges des couches profondes qui ont évolué longtemps, sont constituées de grains plus gros que les neiges fraîches et dépourvues de microstructures fines (cf. article 2 Fig. 2 et article 3 Fig. 5). Deux neiges d'âges comparables peuvent avoir des surfaces spécifiques différentes si elles ont subi un métamorphisme différent. Ainsi, des cristaux facettés qui ont subi des gradients de températures plus élevés et ont évolué plus vite que des cristaux arrondis, ont également une surface spécifique plus faible.

Les différences de surface spécifique entre les neiges fraîches ont été étudiées plus en détail. Dans tous les cas, des surfaces spécifiques élevées pouvaient être expliquées par la morphologie des cristaux, soit par des tailles de grains particulièrement petites (Figure I.27a), soit par la présence de cavités ou d'excroissances microscopiques comme du givre (Figure I.27b). La forte surface spécifique de ces microstructures, 5000 $cm^2.g^{-1}$ et leur abondance expliquent les fortes valeurs mesurées.

v/ Evolution de la surface spécifique (article 3)

Pour toutes les couches de neige suivies au cours du temps, la surface spécifique a diminué. La vitesse de décroissance dépend essentiellement de 3 facteurs :le type de neige, la température et le vent.

Le type de neige :

La surface spécifique des neiges fraîches ou récentes décroît de façon sensible en quelques jours, alors que l'évolution reste inférieure à notre limite de détection pour les neiges très âgées. Si l'on fait l'approximation que les grains de neige sont sphériques, la surface spécifique est divisée par deux lorsque la taille du grain est multipliée par deux, d'après l'équation (I.1). Plus la neige est âgée, plus les grains sont gros et plus la quantité de matière à déplacer pour doubler leur taille est importante. Les neiges très transformées évoluent donc très lentement et nous nous sommes intéressés préférentiellement aux neiges récemment déposées, dont la surface spécifique décroît rapidement.

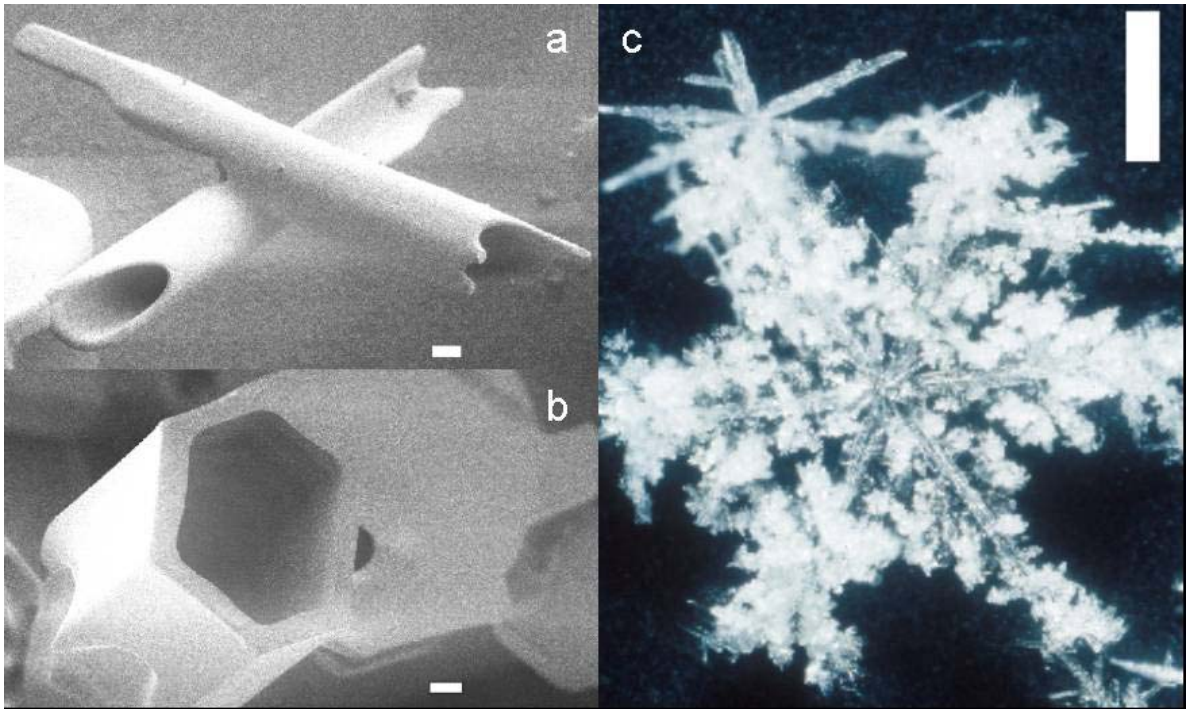


Figure I.27 : *Microstructures à forte surface spécifique. a/ et b/ : cristaux creux observés par microscopie électronique, barre d'échelle 20 μm. c/ : cristal de neige dendritique givré observé en microscopie optique, barre d'échelle : 1mm.*

Le vent :

En présence de vent, les évolutions sont très contrastées. Une couche de neige dendritique tombée le 26 avril a évolué très rapidement dans les zones exposées au vent où la surface spécifique a chuté en 2 jours de 1540 cm².g^{-1} à 540 cm².g^{-1} contre 1015 cm².g^{-1} dans un secteur abrité. Cette différence est due à la fois à des processus mécaniques et à l'amplification des processus thermodynamiques du métamorphisme, ce qui rend l'effet du vent très difficile à analyser.

La température :

Le rôle de la température est clairement mis en évidence par les vitesses d'évolution de deux couches de neiges fraîches de surfaces spécifiques initiales très voisines. Celle du 3 février de surface spécifique initiale 770 cm².g^{-1} a évolué à –37°C, celle du 13-14 Avril de surface spécifique initiale 779 cm².g^{-1} à –27°C et les deux ont évolué par temps calme. Les conditions d'évolution sont donc très similaires et seule la température diffère. La vitesse de décroissance moyenne de la surface spécifique valait 19 cm².g^{-1}.jour^{-1} en hiver contre 34 cm².g^{-1}.jour^{-1} au printemps. L'évolution est plus rapide à haute température en raison d'une pression de vapeur saturante plus élevée qui accroît les flux de vapeur.

vi/ Impact sur la chimie atmosphérique

Les mesures de surface spécifique et de densité ont été utilisée pour estimer la surface totale S_{tot} développée par le manteau neigeux à partir de 5 stratigraphies. Elle s'exprime en fonction de la surface spécifique SS_i, de l'épaisseur h_i et de la densité ρ_i des i couches de neige homogènes qui composent le manteau neigeux :

$$S_{tot} = \sum_i SS_i h_i \rho_i \qquad \text{(I.)}$$

Cette grandeur sans dimension représente la surface accessible au gaz développée par le manteau neigeux en m² pour 1 m² de surface au sol. La forte variabilité latérale du manteau neigeux ne permet pas d'établir une comparaison avec si peu de données entre l'hiver et le printemps ou entre la banquise et la terre ferme. En revanche, nos estimations montrent que le manteau neigeux amplifie d'un facteur 1160 à 3710 la surface d'échange entre l'atmosphère et le sol. Ce facteur d'amplification est important puisqu'il permet d'estimer la surface disponible pour piéger des gaz par adsorption.

L'article 2 s'intéresse à l'adsorption de l'acétone sur la glace et à la répartition de ce composé entre le manteau neigeux et la couche de mélange atmosphérique. La couche de mélange atmosphérique est la partie basse de la troposphère qui est homogénéisée par brassage convectif. Moyennant des hypothèses réalistes sur l'énergie d'adsorption de l'acétone, il est montré que l'essentiel de ce gaz pourrait être stocké en surface des grains de neige. L'article 3 évalue le coefficient de partage entre l'air et la surface de la glace pour HNO_3 et conclut que les seules couches de surface suffiraient à stocker 99,94% de ce composé en hiver. Cela signifie que les variations de la surface de neige accessible aux gaz et de la température contrôleraient la concentration de ces gaz dans la couche de mélange atmosphérique. Ces conclusions, cependant, dépendent fortement de l'énergie d'adsorption de ces gaz sur la glace qui sont mal connues. C'est pourquoi nous recommandons de déterminer précisément les isothermes d'adsorption sur la glace des gaz traces d'intérêt atmosphérique.

I.B.2.b/ Texte intégral

I.C/ Conclusions

La surface spécifique de la neige est un paramètre essentiel pour quantifier les interactions entre le manteau neigeux et l'atmosphère. La mise au point d'un dispositif expérimental fiable, basé sur une technique d'adsorption de méthane à 77K, a permis de lever les incertitudes liées à la valeur de ce paramètre. 176 valeurs de surface spécifique comprises entre 100 et 1580 $cm^2.g^{-1}$ ont été mesurées sur différents types de neige, avec une incertitude absolue de 12% et une reproductibilité de 6%. Ces mesures ont confirmé le fort impact potentiel du manteau neigeux sur la composition chimique de la basse troposphère, notamment par l'intermédiaire des mécanismes d'adsorption/désorption. En particulier, la surface totale de glace accessible aux gaz, pour 1m² de surface au sol couverte de neige, a été estimée entre 1160 et 3710 m² à Alert, dans l'arctique canadien, entre 1610 et 7600 m² à Ny-Aalesund, au Svalbard et jusqu'à 26200 m² dans les Alpes.

Nos observations ont également montré que la surface spécifique décroît au cours du temps et une classification des grains de neige a été proposée en fonction de leur âge et de leur morphologie, pour donner des points de repère aux expérimentateurs sur le terrain et aux modélisateurs. L'évolution de la surface spécifique de la neige est associée aux changements de morphologie des grains de neige sous l'effet du métamorphisme. La prédiction de la vitesse de décroissance de la surface spécifique au cours du temps est donc limitée par notre compréhension du métamorphisme.

La thermodynamique explique l'origine du métamorphisme. Les forces motrices de ces transformations morphologiques sont les gradients de température et les gradients de rayons de courbure qui génèrent des flux de vapeur d'eau. Elle justifie les différences observées entre le métamorphisme de neige humide et le métamorphisme de neige sèche. Elle explique le rôle des différents paramètres qui influencent le métamorphisme : la température, le vent, les gradients de température, l'accumulation, la densité de la neige. Cependant, elle ne permet pas de justifier la forme des grains de neige sèche, et en particulier la transition avec le gradient de température d'une forme arrondie vers une forme facettée.

Pour affiner notre compréhension du métamorphisme, nous restreignons maintenant notre étude au cas de la neige sèche qui concerne la plupart des manteaux neigeux, pendant la majeur partie de leur existence. L'observation des effets du métamorphisme à l'échelle des grains de neige abordée dans le chapitre II, doit nous permettre de le comprendre en profondeur, pour modéliser ensuite la décroissance de la surface spécifique au cours du temps.

Chapitre II

Etude approfondie du métamorphisme de neige sèche à l'échelle du grain

Notre objectif final est de modéliser l'évolution de la surface spécifique de la neige sèche sous l'effet du métamorphisme. Une compréhension approfondie du métamorphisme est donc nécessaire pour évaluer quantitativement l'ampleur des transformations morphologiques subies par les grains de neige et pour les retranscrire en termes d'évolution de la surface spécifique. Dans ce chapitre, nous cherchons à identifier les mécanismes physiques responsables de la forme des cristaux de neige rencontrés dans le manteau neigeux. Un gros travail, aussi bien expérimental, notamment au moyen d'observations en microscopie optique, que théorique a déjà été réalisé sur le sujet. Nous en proposons une synthèse bibliographique dans la sous-section **II.A.1/**. La sous-section **II.A.2/** montre l'intérêt de la microscopie électronique à balayage pour observer la neige et tester les théories actuelles du métamorphisme.

II.A/ Forme des cristaux de neige et mode de formation

La neige naturelle est composée d'air et d'un matériau cristallin, la glace. La première étape, pour comprendre la forme des flocons de neige, dans l'atmosphère et des grains de neige, dans le manteau neigeux, est donc d'étudier la structure cristalline de cette glace ordinaire (**II.A.1/**). La thermodynamique permet de définir la forme d'équilibre des cristaux de glace (**II.A.2/**). Comme les flocons de neige n'adoptent pas cette forme d'équilibre, des théories ont été élaborées pour justifier leur apparence par leur mode de formation et l'ensemble de ces considérations a été transposé au manteau neigeux (**II.A.3/**).

II.A.1/ La structure cristalline I_h de la glace

Cette étude bibliographique est inspirée des travaux de Schmitt (1986), Chaix (1997), Rey-Hanot (1999), Cabanes (2002) et Perrier (2002) qui fournissent une description détaillée et une

littérature extensive sur la structure de la glace. La glace peut adopter une dizaine de formes cristallines et au moins deux formes amorphes. Parmi toutes ces structures, une seule est stable dans les conditions de températures et de pression rencontrées sur terre et dans la troposphère où se forment les flocons de neige. C'est la structure cristalline hexagonale I_h, à laquelle nous limitons notre étude. Sauf précision, le terme « glace » désigne dorénavant la glace de structure hexagonale I_h.

II.A.1.a/ Le cristal parfait de structure hexagonale Ih

La glace est un solide composé de molécules d'eau. Ces molécules non linéaires composées d'un atome d'oxygène, électronégatif et de deux atomes d'hydrogène, électropositifs, sont donc fortement polaires et ont tendance à former des liaisons hydrogène en phase condensée (Figure II.1). Dans la glace, chaque atome d'oxygène est relié à deux atomes d'hydrogène par une liaison covalente et à deux autres par une liaison hydrogène. Chaque molécule d'eau est donc entourée de quatre autres molécules d'eau disposées aux sommet d'un tétraèdre régulier. On dit qu'elle est en coordination tétraédrique. Le cristal de glace est formé d'un empilement régulier de ces tétraèdres.

Un cristal est un solide formé par la reproduction périodique d'un motif élémentaire appelé « maille élémentaire ». Dans le cas de la glace, cette maille est représentée sur la figure II.2 , où seuls les atomes d'oxygène sont représentés. On reconnaît la coordination tétraédrique, caractérisée par le nombre de plus proches voisins d'une molécule donnée, appelée coordinence, qui vaut 4 pour la glace. Une maille élémentaire contient 4 atomes d'oxygène : 2 au cœur de la maille (en noir), 4 sur une arête (en gris) partagés entre 4 mailles et 8 à un sommet (en blanc), partagés entre 8 mailles. Pour conserver la stœchiométrie, le nombre d'atomes d'hydrogène par maille est donc égal 8. Les paramètres de maille sont la longueur des côtés, a=b=4,50 Å, c=7,34 Å et la valeur de l'angle EFG=120°.

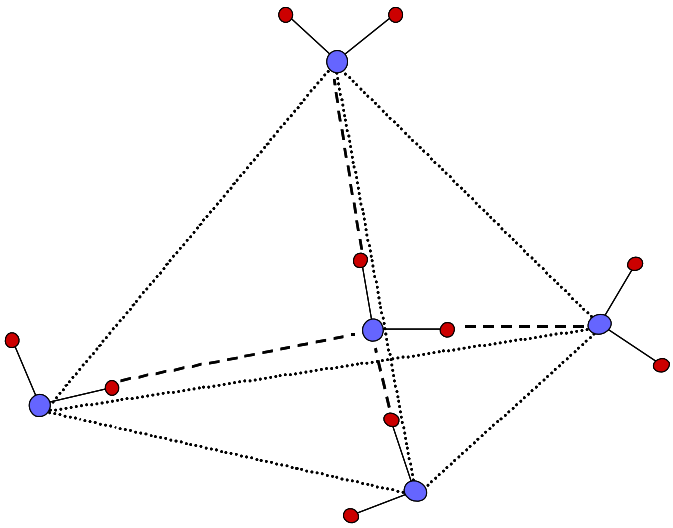


Figure II.1 : *Agencement tétraédrique des molécules d'eau dans la glace. Les liaisons covalentes (traits plein) sont plus courtes que les liaisons hydrogène (tirets).*

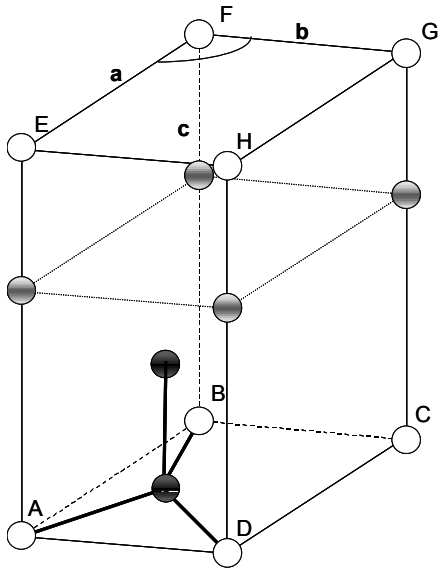


Figure II.2 : *Maille élémentaire de la structure hexagonale I_h de la glace. Seuls les atomes d'oxygène sont représentés. Sphères noires : molécule au cœur de la maille, sphères grises : molécules sur une arête, sphères blanches :molécules sur un sommet de la maille.*

Pour relier cette maille élémentaire à la structure hexagonale, il suffit de représenter quelques-unes des mailles adjacentes (Figure II.3). On voit alors apparaître la structure hexagonale sous la forme d'un empilement de couches de molécules d'eau perpendiculairement à l'axe c. De façon plus rigoureuse (Petrenko et Whitworth, 1999), on parlera d'un empilement de bicouches de molécules d'eau (Figure II.3.b). Si l'on assimile les molécules à des sphères dures, il existe un empilement optimum, dit « empilement compact », pour lequel l'espace interstitiel est minimum. Cet empilement compact est caractérisé par une valeur du rapport c/a=1,633. Dans le cas de la glace, ce rapport vaut 1,631, ce qui permet de considérer que l'empilement des molécules d'eau est quasi-compact. Dans cet empilement, la distance entre deux atomes d'oxygène voisins est égale, en moyenne, à 2,76 Å.

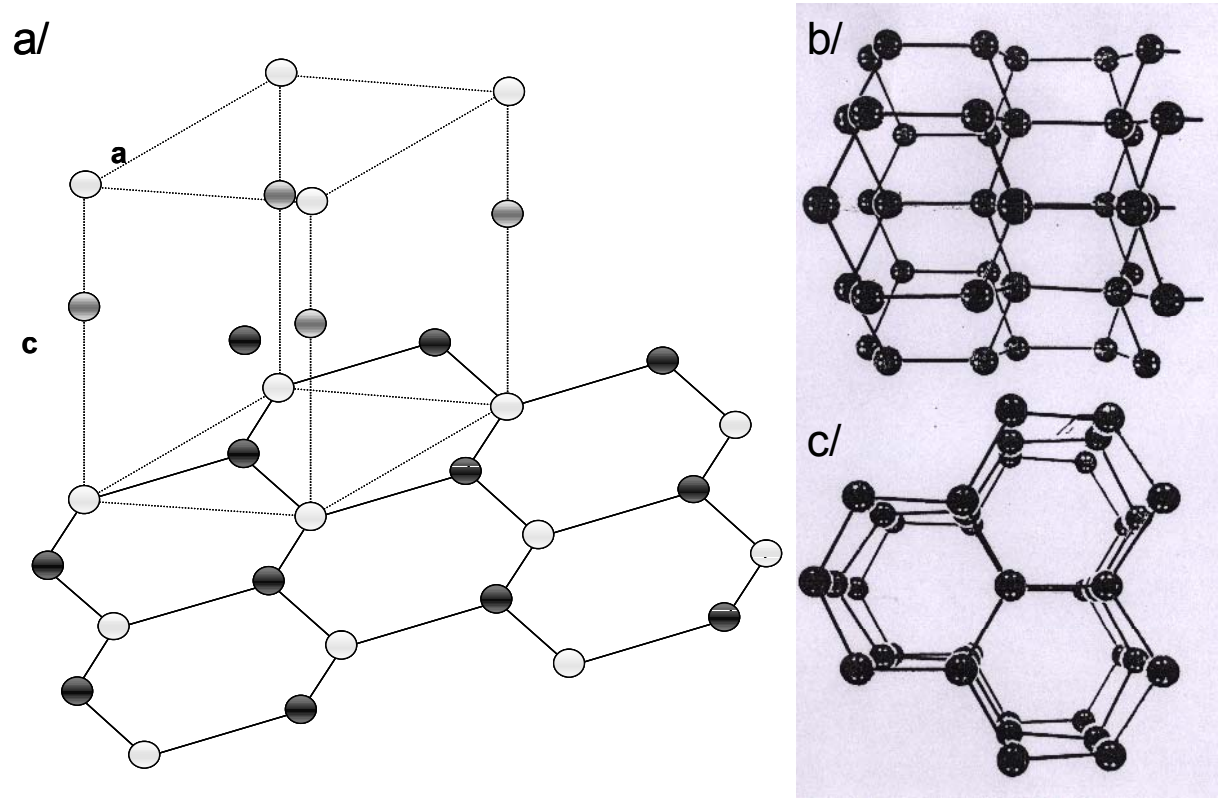


Figure II.3 : *Empilement hexagonal des atomes d'oxygène. a/ lien entre la maille cristalline et l'empilement hexagonal, b/ vue perpendiculaire à l'axe c, c/ vue parallèle à l'axe c.*

La position des atomes d'hydrogènes a fait l'objet de nombreuses études. Ils sont situés entre deux atomes d'oxygènes, forment une liaison covalente avec l'un et une liaison hydrogène avec l'autre. Compte tenu de la différence d'énergie entre ces liaisons, les distances hydrogène-oxygène sont différentes et valent respectivement 0,985 Å et 1,76 Å (Bernal et Fowler, 1933; Kuhs et Lehmann, 1986). Six arrangements spatiaux sont possibles autour d'un atome d'oxygène donné (Figure II.4). Pauling (1935) a défini plus précisément les règles d'agencement des atomes d'hydrogène, en s'appuyant sur l'étude, par Debye (1929), des propriétés diélectriques de la glace. Ces règles sont appelées « règles de Bernal et Fowler » :

(1) Chaque atome d'oxygène établit une liaison covalente de longueur 0,95 Å avec deux atomes d'hydrogène pour former une molécule d'eau et une liaison hydrogène de longueur 1,8 Å avec deux autres atomes d'hydrogène.
(2) Chaque molécule d'eau est orientée de telle sorte que ses atomes d'hydrogène soient orientés vers l'une des 4 molécules d'eau adjacentes dans la coordination tétraédrique.
(3) Il existe un et un seul atome d'hydrogène entre deux atomes d'oxygène.
(4) Dans des conditions ordinaires, la glace peut exister dans n'importe quelle configuration, une configuration étant définie par la distribution des atomes d'hydrogène autour des atomes d'oxygène.

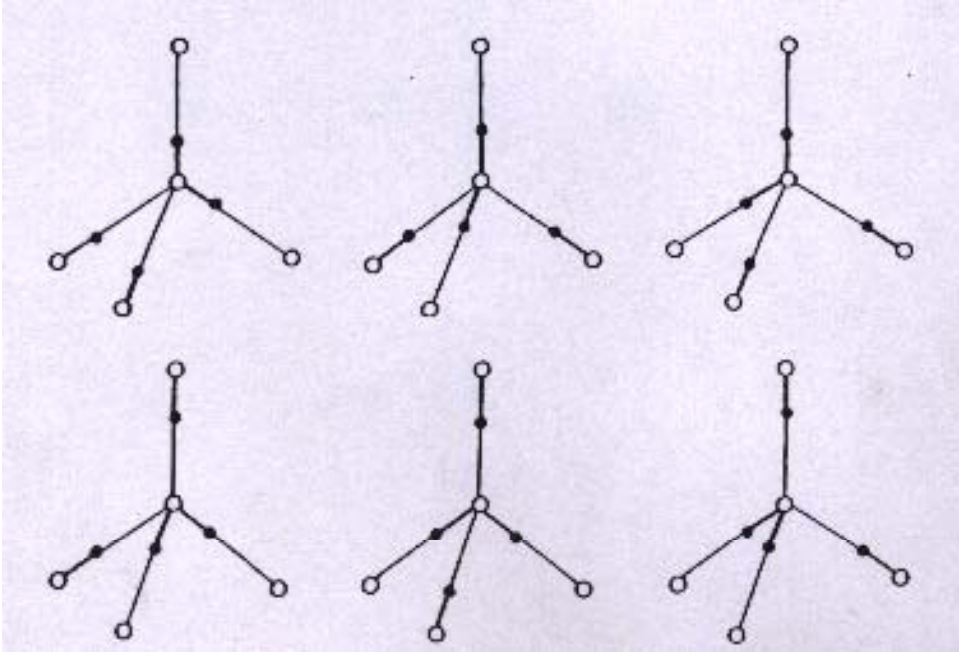


Figure II.4 : *Les six arrangements autorisés des atomes d'hydrogène dans la glace I_h (Hobbs, 1974).* • *atomes d'hydrogène,* o *atomes d'oxygène.*

Toutes ces considérations décrivent la structure moyenne d'un cristal parfait. Cette structure se rencontre rarement voire jamais dans la nature, car des défauts viennent généralement la perturber.

II.A.1.b/ Les défauts ponctuels

Les défauts sont dits ponctuels lorsqu'ils sont localisés sur une ou deux mailles élémentaires du réseau cristallin. On distingue les défauts moléculaires, les défauts ioniques et les défauts de Bjerrum (Bjerrum, 1951).

Un défaut moléculaire apparaît lorsqu'une molécule d'eau n'est pas à sa place, soit parce qu'elle est absente, c'est une lacune, soit parce qu'elle occupe un espace interstitiel. Ces deux défauts peuvent être créés séparément, ou simultanément lorsqu'une molécule quitte sa position pour glisser en position interstitielle. Les sites vacants et les sites interstitiels sont autant de sites d'accueil pour les molécules d'eau, qui peuvent diffuser dans la glace en passant d'un site à l'autre : c'est le mécanisme d'auto-diffusion. A l'aide d'observations par topographie de rayons X, Hondoh et al. (1987) ont montré

que le défaut majoritaire à T>-50°C est le site interstitiel et que l'auto-diffusion s'opère principalement par les sites interstitiels.

La violation des règles de Bernal-Fowler est la source des défauts ioniques et des défauts de Bjerrum (Figure II.5). Les défauts ioniques sont des paires d'ions H_3O^+ et OH^- formées par glissement d'un atome d'hydrogène d'une molécule d'eau vers une autre, par effet tunnel. Les défauts de Bjerrum apparaissent lorsqu'une molécule d'eau pivote sur elle-même, de sorte que les atomes d'hydrogène se retrouvent en contravention avec la 3ème loi de Bernal-Fowler. Lorsque deux atomes d'hydrogène se trouvent entre deux atomes d'oxygène, le défaut est de type D et lorsqu'aucun atome d'hydrogène ne s'intercale entre deux atomes d'oxygène, le défaut est de type L.

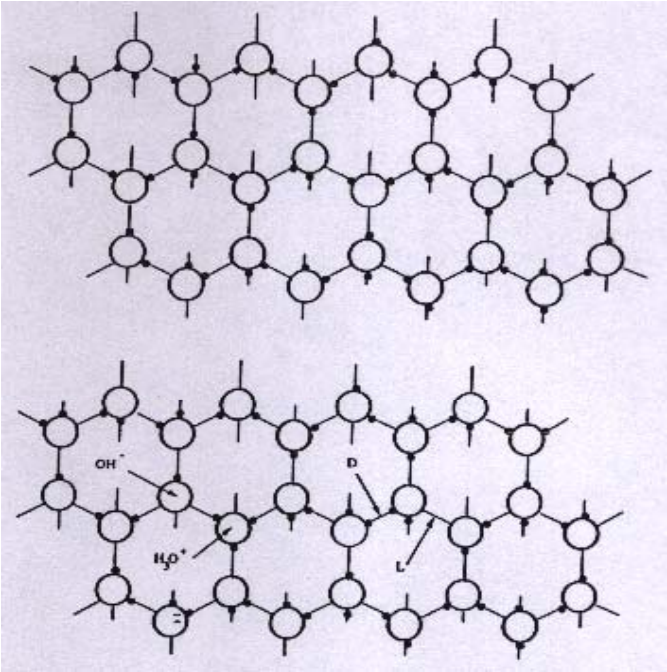


Figure II.5 : *a/ structure cristalline parfaite, b/ structure avec défauts ioniques (OH^-, H_3O^+) et de Bjerrum (L et D).*

La présence de défauts dans un réseau cristallin modifie les propriétés physiques de la glace, comme sa conductivité électrique, ses propriétés optiques, etc. Elle introduit des contraintes locales qui s'amortissent progressivement sur les mailles voisines par relaxation élastique. La répulsion électrostatique entre deux atomes d'oxygène électronégatifs, allonge de 2,76 à 3,17 Å la longueur de la liaison O-O dans un défaut L (Plummer, 1992). L'ensemble des atomes se réarrange au voisinage du défaut pour minimiser la tension et donc le surcroît d'énergie introduits par sa présence. Les défauts se regroupent fréquemment car cela réduit les tensions imposées au réseau cristallin.

II.A.1.c/ Les défauts étendus

i/ Les dislocations

Lorsque les défauts sont alignés, ils forment une ligne de dislocation, plus simplement appelée dislocation. Une dislocation apparaît lorsqu'un plan d'atomes glisse par rapport à un autre, sous l'effet

d'une force de cisaillement par exemple (Figure II.6). La direction, le sens et l'amplitude de la translation sont caractérisés par le vecteur de Burger, $\vec{b}$. Dans le cas de la glace, la plupart des dislocations sont localisées dans le plan de base, orthogonal à l'axe c, car il se déforme plus facilement que les autres (Glen et Perutz, 1954).

La dislocation peut émerger à la surface du cristal de glace. Si celui-ci continue de croître par apport et incorporation de molécules à la surface, la dislocation va également se prolonger dans les nouvelles couches atomiques. Nous verrons dans la sous-section **II.A.1.c/** que l'émergence d'une dislocation en surface d'un cristal est à l'origine d'un mécanisme de croissance cristalline très important, la croissance en spirale (Figure II.7).

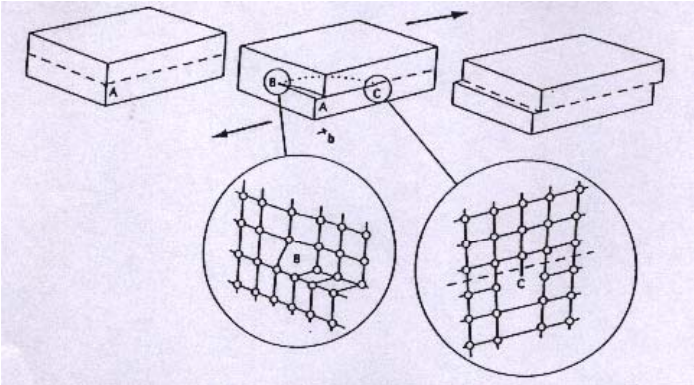


Figure II.6 : *Apparition d'une ligne de dislocation BC sous l'effet d'un cisaillement. Le vecteur de Burger b donne la direction, le sens et l'amplitude du glissement (Petrenko et Whithworth, 1999).*

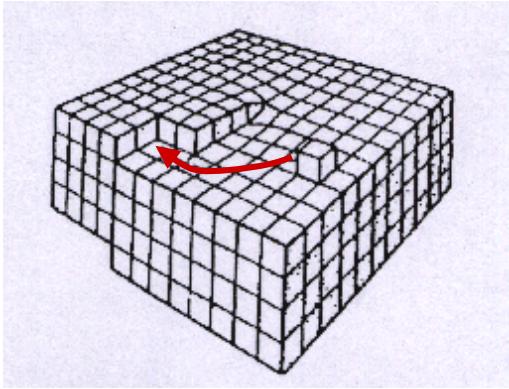


Figure II.7 : *Emergence d'une dislocation vis à la surface d'un cristal. (Pruppacher et Klett, 1978). Une spirale de croissance se forme.*

ii/ Les sous-joints

Les sous-joints sont des structures composées de plusieurs dislocations rassemblées au sein d'un même cristal. Ils provoquent une légère désorientation du réseau illustrée par la Figure II.8 . L'angle de désorientation θ dépend de l'amplitude du vecteur de Burger des dislocations, $\vec{b}$ et de l'espacement entre les dislocations, D : θ=b/D.

iii/ Les joints de grains

Très souvent, la glace est polycristalline, c'est-à-dire qu'elle est constituée de plusieurs grains monocristallins dont les axes c sont orientés différemment (Figure II.9). On appelle « joint de grains » l'interface qui sépare deux monocristaux contigus. La présence de cette interface perturbe fortement le réseau cristallin dans les deux grains adjacents et augmente leur énergie. Spontanément, ils vont chercher à minimiser cette énergie en réduisant la surface du joint de grains. Les joints de grains sont des structures très fréquentes dans le manteau neigeux (Figure II.10). Ils se développent sous l'effet de la densification des couches de neige et augmentent leur résistance mécanique (Kingery, 1960 ; Alley, 1982 ; Colbeck, 1997, 1998, 2001).

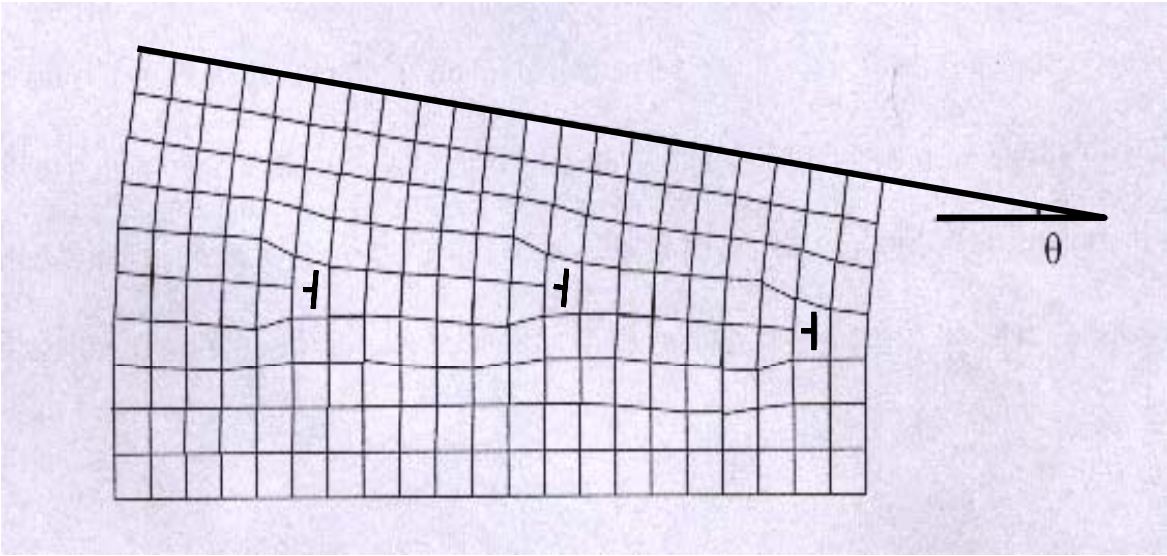


Figure II.8 : *Sous-joint d'angle θ formé par la réunion de trois dislocations.*

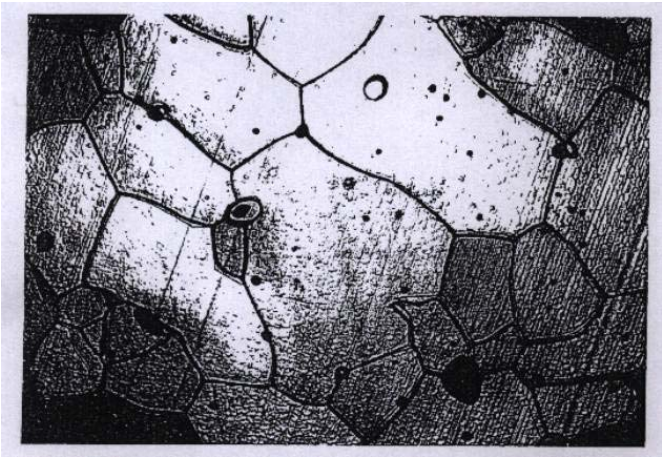


Figure II.9 : *Joints de grain dans la glace observés par épiscopie coaxiale (Arnaud, 1997).*

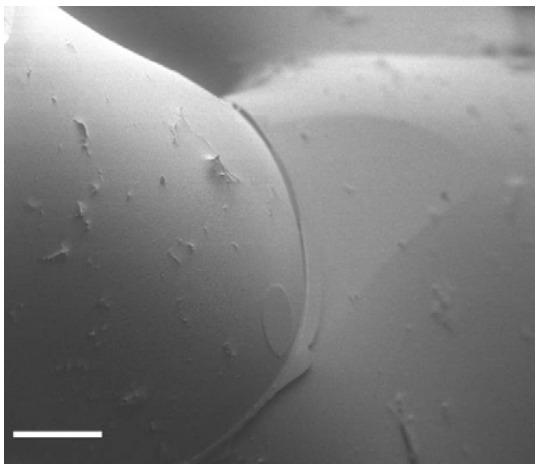


Figure II.10 *: Joints de grain dans la neige observé par microscopie électronique à balayage. Barre d'échelle 100 μm.*

La structure cristalline de la glace, parfaite ou défectueuse, décrit l'arrangement statistique des atomes d'oxygène et d'hydrogène à l'échelle microscopique au cœur d'un cristal. Cette structure néglige donc les fluctuations des atomes d'hydrogène et d'oxygène autour de leur position d'équilibre locale (Kuhs et Lehmann, 1986). D'autre part, la surface du cristal doit être étudiée séparément, car les molécules y forment moins de liaisons et sont donc plus sensibles à l'agitation thermique.

II.A.1.d/ La surface de la glace : approche continue

A haute température, la surface de la glace est soumise à une augmentation graduelle du désordre qui l'éloigne progressivement de la structure cristalline hexagonale I_h. L'existence d'une couche de surface aux propriétés physiques intermédiaires entre celles de l'eau et celles de la glace, a été postulée par Faraday dés 1859 pour expliquer les propriétés d'adhésion de la glace à haute température. Il l'a appelée couche quasi-liquide. L'existence de cette couche a été confirmée par de

nombreuses observations expérimentales des propriétés de surface de la glace. Furukawa et al. (1987) ont montré par ellipsométrie que la densité de cette couche est voisine de celle de l'eau. Mizuno et Hanafusa (1987) ont montré par RMN que l'amplitude de rotation des molécules y est voisine de celle de l'eau liquide. Petrenko et Withworth (1999) ont mesuré une forte conductivité électrique, qui signale la présence de nombreux défauts ioniques et de Bjerrum. Une synthèse de ces observations a été réalisée par Wettlaufer et Dash (2000). Toubin et al. (2001) ont récemment démontré par diffusion de neutrons quasi-élastique, que le coefficient de diffusion translationnel de la couche quasi-liquide est voisin de celui de l'eau liquide.

En dépit de ces multiples travaux, les caractéristiques et la nature de cette couche quasi-liquide ne sont pas encore élucidées. La température exacte à laquelle elle apparaît est encore sujette à controverse, bien que l'essentiel des études expérimentales la situent au dessus de –30°C. De même, son épaisseur est très mal connue (Döppenschmidt et Butt, 2000). Il est actuellement accepté qu'elle augmente avec la température (Beaglehole et Nason, 1980) et dépend de l'orientation cristallographique pour une température donnée. Girardet et Toubin (2001) ont récemment simulé la structure d'un film de huit bicouches de glace en fonction de la température (Figure II.11). Ils ont astreint deux bicouches de glace à conserver la structure hexagonale I_h et ont simulé l'évolution des 6 bicouches supérieures par des calculs de dynamique moléculaire. Le désordre affecte la bicouche de surface dés 235 K et s'étend progressivement aux bicouches inférieures quand la température augmente. Les estimations fournies par les différentes techniques expérimentales s'étalent cependant sur deux ordres de grandeur (Wettlaufer et Dash, 2000), probablement parce que toutes les propriétés de la glace ne sont pas affectées de la même façon par la formation de la couche quasi-liquide.

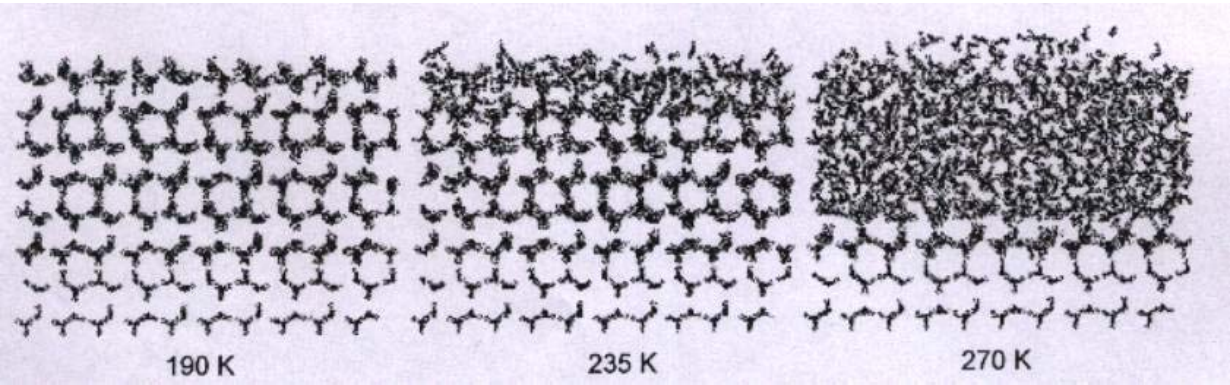


Figure II.11 : *Apparition avec la température d'une couche désordonnée en surface de la glace. Simulation effectuée sur 2 bicouches fixes et 6 bicouches mobiles (Girardet et Toubin, 2001).*

Cette forte disparité trouve peut-être partiellement son origine dans la présence d'impuretés en surface de la glace, dans des proportions variables d'une expérience à l'autre. Les impuretés perturbent localement le réseau, diminuent la température d'apparition de la couche quasi-liquide et affectent ses propriétés de surface, notamment dynamiques. Demirdjian et al. (2002) et Toubin et al. (2002) ont montré par diffraction de neutrons qu'un recouvrement d'une monocouche de HCl sur la glace abaisse d'environ 15 K la température d'apparition de la couche quasi-liquide. La composition chimique de la

glace et en particulier la présence de gaz adsorbés en surface peuvent affecter significativement sa structure, ses propriétés dynamiques et donc le métamorphisme.

Pour conclure, la question de savoir s'il vaut mieux considérer la couche quasi-liquide comme une désorganisation graduelle de la phase solide ou comme une phase liquide homogène n'est toujours pas tranchée (Fukuta et Lu, 1994 ; Knight, 1996). Cette question n'est pas purement académique puisqu'elle influence notamment la façon de concevoir la croissance de la glace (Kuroda, 1982 ; Nelson and Knight, 1998), comme nous le verrons dans la sous-section **II.A.3/**. Nous allons au préalable nous intéresser à la forme d'équilibre des cristaux de glace.

II.A.2/ Formes d'équilibre des cristaux de glace

La forme d'équilibre d'un édifice cristallin quelconque et en particulier d'un cristal de glace, est régie par la thermodynamique. Il est en équilibre thermodynamique lorsque son enthalpie libre G est minimale (cf. I.B.1.b i/). L'enthalpie libre est la somme d'un terme de volume et d'un terme de surface. Pour un volume donné, l'enthalpie libre est minimale lorsque le terme de surface est minimum. La forme d'équilibre d'un cristal de glace est donc celle qui minimise son énergie de surface. Nous allons donc tout d'abord proposer une approche discrète de la surface de la glace (**II.A.2.a/**) avant de préciser la notion essentielle d'énergie de surface (**II.A.2.b/**), qui nous servira à décrire la forme d'équilibre des cristaux de glace (**II.A.2.c/**).

II.A.2.a/ La surface d'un matériau cristallin : approche discrète

On peut considérer la glace comme un empilement de couches de molécules d'eau d'épaisseur mono-moléculaire. Cet empilement peut être réalisé de plusieurs façons, la plus évidente étant de superposer des couches perpendiculairement à l'axe c (Figure II.3), mais d'autres axes d'empilement s'y prêtent bien également. En effet, la structure de la glace ordinaire n'est pas quelconque, comme nous l'avons constaté dans la section **II.A.1/**. C'est une structure cristalline qui comporte un certain nombre d'éléments de symétrie, ceux du groupe de symétrie $P6_3/mmc$ (Barnes, 1929). Dans cette structure organisée, certaines directions appelées directions de haute symétrie, sont privilégiées. Elles correspondent à des directions d'empilement favorables.

Lorsqu'une couche est pleine, la surface est approximativement lisse et on peut la schématiser par un plan (Figure II.12). Une couche incomplète peut être représentée par une terrasse délimitée par une marche. Une face de haute symétrie est figurée par un plan et toute autre face d'orientation voisine θ, appelée face vicinale, comme une succession de terrasses, parallèles à un plan de haute symétrie et disposées en marches d'escalier. Cette schématisation est très utile pour représenter la surface d'un matériau.

II.A.2.b/ L'énergie de surface

L'énergie de surface est une notion essentielle. Elle se manifeste au quotidien par les phénomènes de capillarité, la forme des bulles de savon, la forme des gouttes d'huile dans l'eau[1] ou la mayonnaise[2]. Elle détermine la forme d'équilibre des objets macroscopiques, comme les cristaux de glace auxquels nous nous intéressons. Nous précisons dans cette sous-section l'origine de cette énergie de surface dans le cas d'un solide.

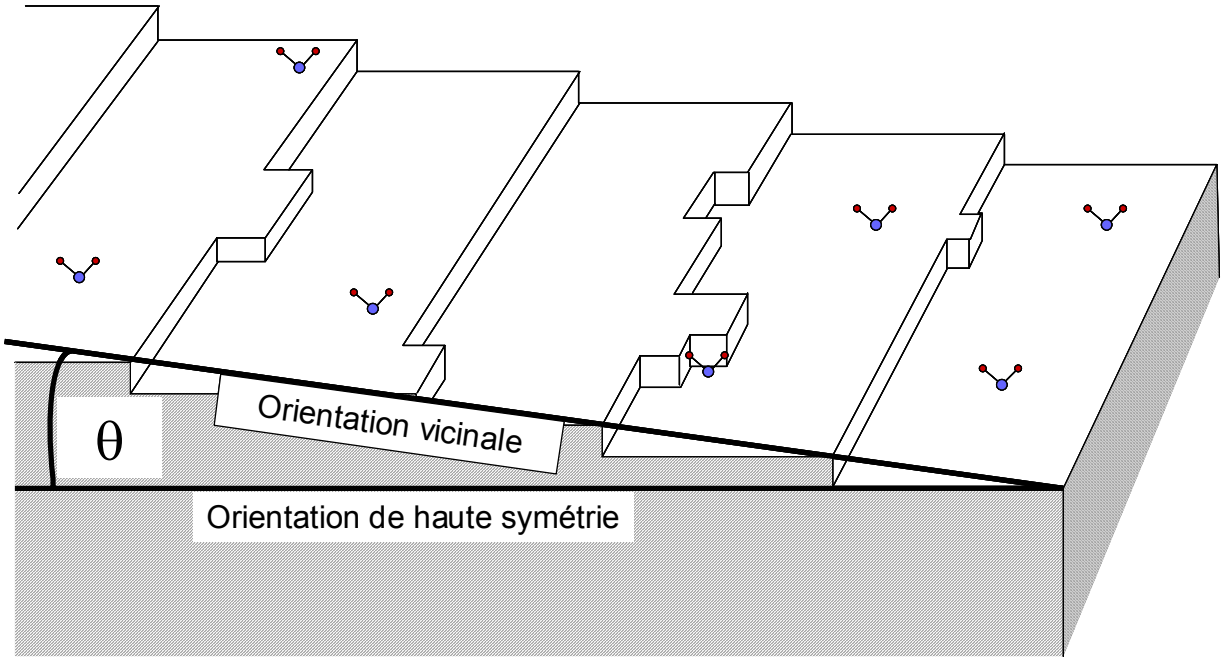


Figure II.12 : *Représentation schématique de la surface de la glace. Une face vicinale (en escalier) forme un angle θ avec une orientation de haute symétrie (terrasses planes).*

i/ La tension de surface

Considérons un édifice cristallin que l'on coupe en deux pour créer deux faces de surface S, donc une surface totale égale à 2S (Figure II.13). Cette opération nous impose de rompre un certain nombre de liaisons, celles qui traversent le plan de coupe Π et donc de fournir une quantité d'énergie libre ΔG. On définit la tension de surface γ par:

$$\gamma = \frac{\Delta G}{2S} \qquad \text{(II.1)}$$

Elle s'exprime en Joules par m². Chaque face possède donc une énergie de surface égale à la moitié de l'énergie des liaisons brisées. Cette énergie varie avec le nombre et la nature des liaisons à briser. La tension de surface doit donc varier avec l'orientation cristallographique des faces ainsi créées.

[1] L'huile et l'eau sont deux liquides non miscibles dont l'énergie de surface est positive. Pour minimiser cette énergie de surface, ils minimisent leur interface en formant des gouttes rondes.
[2] La mayonnaise est une émulsion d'huile dans l'eau stabilisée par une protéine du jaune d'œuf. Cette protéine s'intercale entre l'eau et l'huile, ce qui diminue l'énergie de surface et stabilise la mayonnaise.

La tension de surface d'une face de haute symétrie est plus faible que celle des faces vicinales d'orientations voisines (Pimpinelli et Villain, 1998). Des arguments géométriques simples permettent de le justifier (Figure II.12). Une face vicinale peut être considérée comme une succession de terrasses séparées par des marches. Comme toute autre interface, ces marches ont une énergie libre. On définit ϕ, l'énergie libre d'une marche par unité de longueur. ϕ dépend de la température. Soit γ_0 la tension de surface d'une face de haute symétrie et θ l'angle qu'elle forme avec une face vicinale de tension de surface $\gamma(\theta)$. En première approximation, en négligeant l'énergie d'interaction entre les marches, γ est égale à γ_0 additionnée de l'énergie de surface introduite par les marches :

$$\gamma(\theta) = \gamma_0 + \phi \left| \tan \theta \right| \qquad \text{(II.2)}$$

La tension de surface est minimale pour θ=0, c'est-à-dire pour la face de haute symétrie. La fonction $\gamma(\theta)$ n'est pas connue pour la glace. La Figure II.14 donne la tension de surface en fonction de l'orientation cristallographique dans le cas de l'indium. Les minimums correspondent aux directions cristallographiques de haute symétrie, mais la tension de surface varie peu d'une orientation à l'autre.

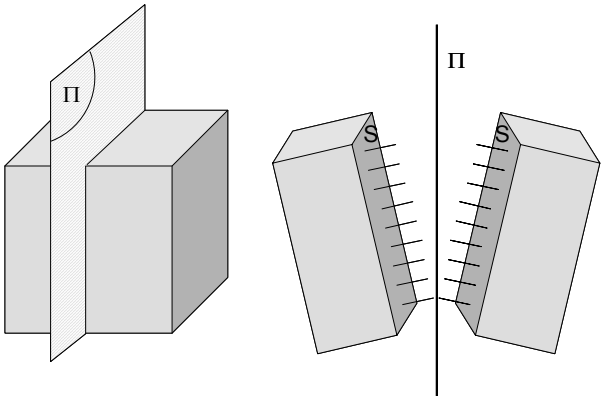


Figure II.13 : *Deux faces de surface S crées par la section d'un matériau suivant un plan Π. L'énergie de surface correspond à l'énergie utilisée pour rompre les liaisons.*

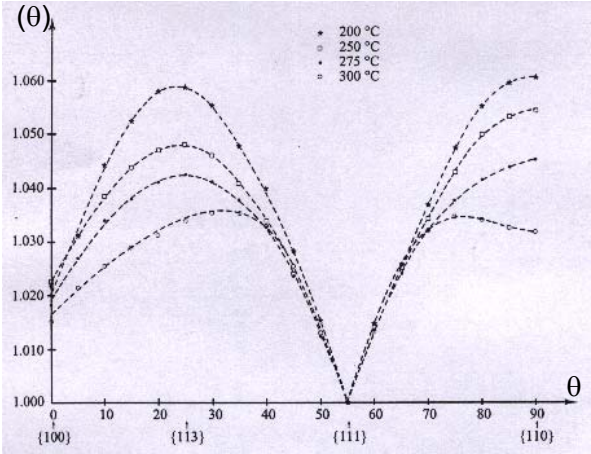


Figure II.14 : *Tension de surface γ de l'indium en fonction de la température et de l'orientation θ (Heyraud et Métois, 1986). Les minimums correspondent à des faces de haute symétrie. Les différences de tension de surface avec θ s'atténuent quand la température augmente.*

ii/ La transition rugueuse

La description idéalisée d'un matériau constitué d'un empilement parfait de cubes perd son sens lorsque l'agitation thermique perturbe la structure de la surface. A basse température, les marches sont aussi courtes et rectilignes que possible, car cela minimise leur énergie libre. Cependant, pour chaque orientation cristallographique, l'énergie libre de formation d'une marche, ϕ, décroît avec la température et s'annule pour une température T_R, appelée température de transition rugueuse ou température de rugosité (Pimpinelli et Vilain, 1998). L'ajout d'une marche ne modifiant pas l'énergie libre du cristal, des marches apparaissent sur la face qui perd son aspect lisse et ordonné. Pour $T>T_R$, la description discrète de la surface comme un empilement de cubes devient inadaptée et il est

préférable d' adopter une description continue. Cela implique concrètement qu'une face ne peut être plane à l'équilibre qu'en deçà de sa température de rugosité, T_R. La température de rugosité des faces de haute symétrie est généralement supérieure à la température de fusion du matériau et elles sont planes à l'équilibre. Au contraire, les faces vicinales ont très souvent des températures de rugosité faibles et deviennent rapidement rugueuses.

La dépendance de ϕ avec la température se répercute sur γ suivant l'équation (II.2). On sait que l'énergie libre ϕ requise pour créer une marche décroît avec la température et s'annule quand $T=T_R$. La différence de tension de surface entre une face de haute symétrie et les faces vicinales voisines doit donc décroître et s'annuler lorsque $T=T_R$. Cette atténuation des écarts de tension de surface avec l'augmentation de température est bien perceptible sur la Figure II.14. Les structures de ces faces doivent donc être très similaires pour $T>T_R$, ce que l'on peut encore une fois interpréter par la formation d'une couche désordonnée en surface du matériau. Comme T_R est généralement supérieure à la température de fusion, des différences de tension de surface subsistent entre les différentes faces jusqu'au point de fusion.

iii/ Tension de surface de la glace

La tension de surface de la glace a été estimée par Krastanow (1943) et Higuchi (1961) pour des orientations particulières, en multipliant le nombre de liaisons rompues par la moitié de l'énergie de ces liaisons. Ces estimations négligent 1/ les interactions entre molécules au delà des premiers voisins, 2/ la contribution entropique et donc l'effet de la température et 3/ la réorganisation de la surface pour minimiser son énergie. A notre connaissance, aucune étude expérimentale ne donne la tension de surface de la glace en fonction de l'orientation cristalline et de la température. Cette information serait pourtant très utile, car nous allons voir qu'elle permet de déterminer la forme d'équilibre d'un cristal.

II.A.2.c/ La forme d'équilibre

La forme d'équilibre d'un cristal est celle qui minimise l'énergie de surface pour un volume donné. Nous envisageons d'abord deux cas extrêmes, celui d'un cristal dont la tension de surface est isotrope et celui d'un cristal réel à 0 K. Les situations intermédiaires sont ensuite abordées.

i/ Cristal à énergie de surface isotrope

Lorsque la température d'un cristal est proche de son point de fusion, les différences de tension de surface entre les différentes faces sont minimales. Le cas extrême d'une tension de surface indépendante de l'orientation cristallographique est très simple à traiter. L'énergie de surface est alors égale à la surface totale du cristal multipliée par γ et le problème revient à minimiser la surface du cristal pour un volume donné. Cette condition est satisfaite par la forme sphérique. Ce résultat est conforme à l'intuition puisqu'aucun argument ne permet dans ces conditions de distinguer les différentes faces, comme c'est le cas pour un cristal sphérique. Les cristaux de glace peuvent être observés à la limite du point de fusion et leur forme d'équilibre est effectivement sphérique (Colbeck, 1982, 1986).

ii/ Cristal à 0K

A l'inverse, à 0 K, aucune face n'a atteint sa température de rugosité et le cristal à l'équilibre doit être composé de faces planes. Soit γ_i la tension superficielle de la face i et A_i sa surface dans la forme d'équilibre. L'énergie de surface vaut :

$$E_{surface} = \sum_i \gamma_i A_i \qquad \text{(II.3)}$$

La forme d'équilibre qui minimise cette expression pour un volume constant est donnée par le théorème de Wulff (1901), dont une démonstration peut être trouvée dans Pimpinelli et Vilain (1998). La Figure II.15 en explique la construction. En partant d'un point origine O, la distance h_i à laquelle se trouve la facette i est égale à : $h_i = \lambda \gamma_i$ (II.4)

où λ est une constante indépendante de l'orientation, qui fixe la taille du cristal. Conformément à l'équation II.4, les faces dont la tension superficielle est très élevée sont éloignées de l'origine et ne figurent pas dans la forme d'équilibre du cristal. Une telle face est représentée par une ligne discontinue sur la Figure II.15. Cette méthode a été appliquée par Higuchi (1961) à la glace et la forme d'équilibre correspondante (Figure II.16) est un prisme hexagonal caractérisé par un rapport h_c/h_a=0,82. Il est composé de deux faces basales (0001) orthogonales à l'axe c et de six faces prismatiques $(10\bar{1}0)$.

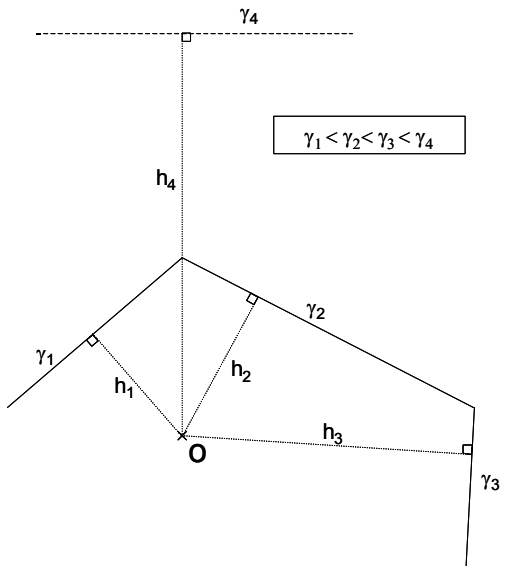


Figure II.15 : *Construction de la forme d'équilibre d'un cristal facetté. γ_i est la tension de surface de la face i, h_i sa distance au point origine O. La face « 4 » en tirets ne figure pas dans la forme d'équilibre.*

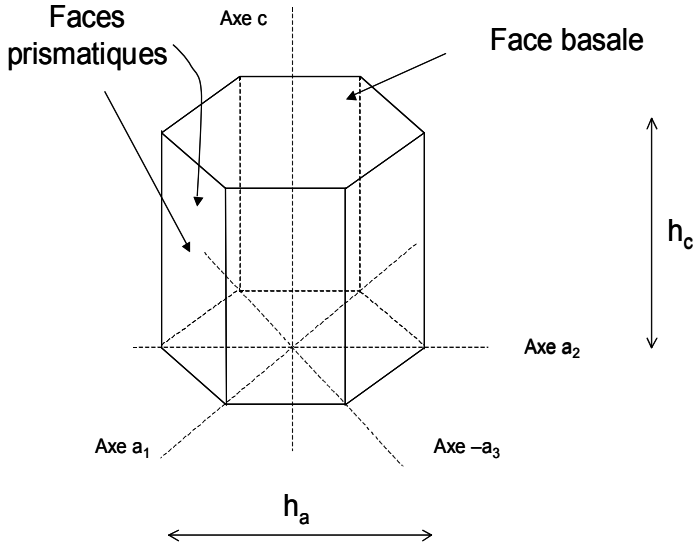


Figure II.16 : *Forme d'équilibre d'un cristal de glace à 0K. Le rapport h_c/h_a vaut 0.82.*

iii/ Forme d'équilibre : cas général

Le théorème de Wulff permet de déterminer la forme des cristaux de glace à n'importe quelle température T, que les faces soient lisses ou rugueuses, pourvu que la fonction $\gamma(\theta,T)$ soit connue pour

toutes les orientations cristallographiques θ. Cette fonction n'est pas connue dans le cas de la glace. Nous pouvons cependant nous inspirer des cas extrêmes et de l'équation II.2 pour retracer qualitativement les étapes intermédiaires. Il est clair que cette évolution est hypothétique, car nous ne connaissons pas l'expression de la tension de surface ni celle des températures de rugosité en fonction de l'orientation cristallographique.

Figure II.17a : A basse température, le cristal est facetté et ressemble à celui de Higuchi (1961) car toutes les faces sont en-dessous de leur température de rugosité.

Figure II.17b et c : Quand la température augmente, elle dépasse la température de rugosité des faces vicinales. Les différences de tension superficielle entre ces faces vicinales et les faces de haute symétrie voisines diminuent. Les faces vicinales prennent progressivement plus de place dans la forme d'équilibre. Les angles du cristal s'arrondissent alors de plus en plus et l'extension des facettes basales et prismatique diminue.

Figure II.17d : Si l'on suit Kuroda et Lacmann (1982), les faces prismatiques atteignent leur température de rugosité avant les faces basales. Elles disparaissent à leur tour de la forme d'équilibre. Le cristal est totalement arrondi sauf quelques îlots facettés d'orientation basale.

Figure II.17e : Les faces basales atteignent à leur tour leur température de rugosité et disparaissent.

Figure II.17f : La tension de surface s'uniformise progressivement, le rapport h_c/h_a tend vers 1, le cristal devient sphérique.

Les étapes d, e et f se déroulent à des températures très voisines du point de fusion.

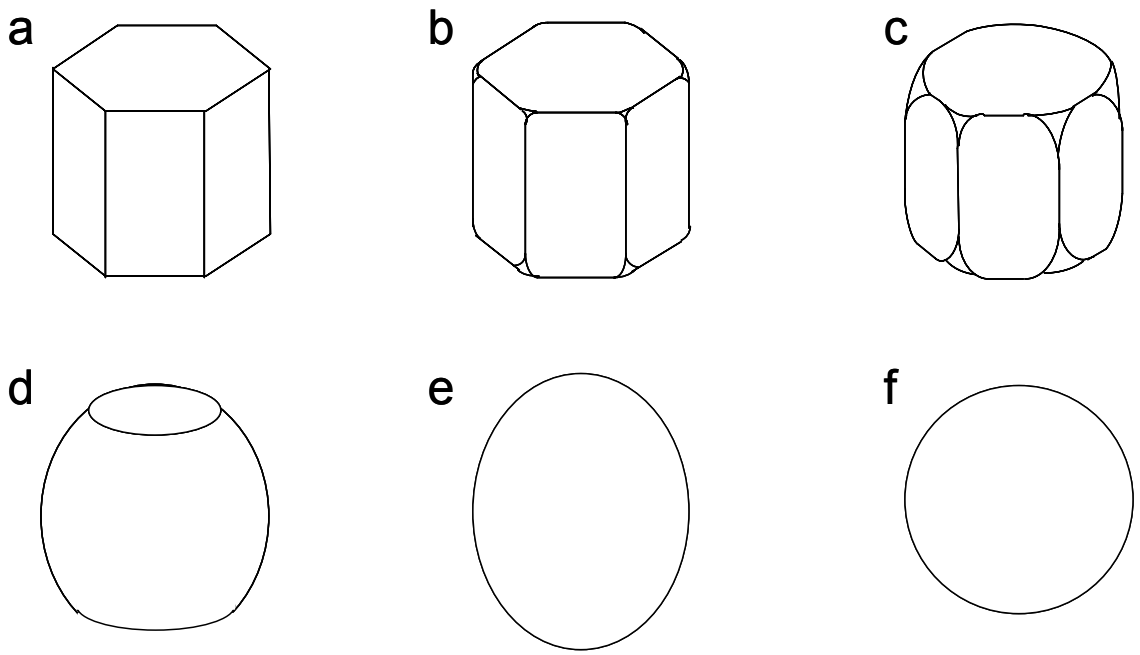


Figure II.17 : *Evolution qualitative supposée de la forme d'équilibre d'un cristal de glace avec la température. a/ forme d'équilibre à 0K, b/ et c/ les angles s'arrondissent, d/ les faces prismatiques puis e/ les faces basales deviennent rugueuses et disparaissent, f/ la tension de surface devient isotrope et le cristal sphérique.*

A défaut de la fonction $\gamma(\theta,T)$, les éléments qu'il faudrait déterminer pour préciser ce scénario sont les températures de rugosité des faces basales et prismatiques. Colbeck (1983b, 1986) signale

une transition à –10,5°C entre une forme d'équilibre arrondie et une forme d'équilibre facettée. Ceci suggère que les températures de rugosité des faces basales et prismatiques sont toutes deux inférieures à –10,5°C. Cette observation semble cohérente avec l'existence d'une couche quasi-liquide extrêmement désordonnée en surface de la glace à cette température, bien que la correspondance entre la température de rugosité et la température d'apparition de la couche quasi-liquide ne semble pas immédiate (Libbrecht, 1999 ; Libbrecht et Yu, 2000). Les observations de Colbeck reposent toutefois sur l'observation de cristaux, formés en laboratoire à partir de la phase vapeur et observés en microscopie optique. Deux éléments rendent par conséquent cette étude difficile à interpréter. Tout d'abord, les cristaux de glace sont transparents. Leur observation en microscopie optique est donc malaisée et des facettes de faible extension peuvent facilement passer inaperçu. D'autre part, rien ne garantit que les cristaux aient effectivement atteint un état d'équilibre. Colbeck le reconnaît explicitement et souligne notamment que les prismes hexagonaux obtenus à basse température présentent un rapport h_c/h_a qui diffère du rapport théorique par un facteur 2.

La forme d'équilibre des cristaux de glace est celle d'un prisme hexagonal de rapport h_c/h_a=0,82 à basse température. Au delà d'une certaine température qu'il reste à définir précisément, la forme d'équilibre ne comporte plus de facettes. Les angles qui relient les facettes sont d'autant plus arrondis que la température est élevée. La présence de cristaux facettés et de cristaux arrondis dans le manteau neigeux peut donc être justifiée par les formes d'équilibre des cristaux de glace. Cependant, le manteau neigeux est un milieu intrinsèquement hétérogène et les grains qui le composent ne peuvent donc pas être en équilibre thermodynamique (cf. **I.B.1.b** i/). Les cristaux très facettés observés dans les couches de givre de surface (Figure I.25) ou dans celles de givre de profondeur (Figure I.15), ont une morphologie très différente de la forme d'équilibre (Figure II.16). Enfin, la transition rond/facetté sous l'effet du gradient de température est fondamentalement inexplicable par ces formes d'équilibre, puisque le gradient de température est nécessairement nul à l'équilibre. Nous nous intéressons donc à présent aux situations hors-équilibre, c'est-à-dire aux mécanismes de croissance et de sublimation des cristaux de glace.

II.A.3/ Formes de croissance des cristaux de glace

Un grand nombre d'études a été consacré à la compréhension des mécanismes de croissance des cristaux de glace. Ces travaux, partiellement résumés par Kobayashi et Kuroda (1987), sont surtout le fait de météorologues qui s'intéressent principalement à la croissance des cristaux de neige dans l'atmosphère, mais l'essentiel de leurs conclusions est transposable au manteau neigeux. Elles sont indispensables pour justifier la forme des grains de neige dans le manteau neigeux et comprendre le métamorphisme. Dans cette section, nous décrivons les conditions de croissance des flocons de neige dans les nuages (**II.A.3.a/**) et leur forme (**II.A.3.b/**), puis nous exposons les éléments théoriques qui permettent de les interpréter (**II.A.3.c/** et **II.A.3.d/**). Nous exploitons ensuite ces résultats pour expliquer la transition grains ronds/grains facettés dans le manteau neigeux (**II.A.3.e/**).

II.A.3.a/ Conditions de croissance des flocons de neige

i/ Les nuages de la troposphère

Les flocons de neige se forment dans la partie basse de l'atmosphère, la troposphère, dont l'épaisseur varie de 10 km aux pôles à 20 km à l 'équateur. Deux types de nuages peuvent se former suivant les conditions de température qui y règnent. A basse altitude les températures sont généralement supérieures à –40°C et les nuages sont composés d'eau et de glace, ils sont mixtes. A plus haute altitude, quand la température devient inférieure à –40°C, ils sont intégralement composés de cristaux de glace. L'essentiel des précipitations est fourni par les nuages mixtes, car ils sont plus chauds et contiennent une quantité d'eau plus importante.

ii/ Le processus de nucléation homogène

La loi de Kelvin nous apprend que la pression de vapeur saturante en équilibre au dessus d'une surface courbe augmente quand le rayon de courbure diminue (cf. I.B.1.b). Les gouttelettes d'eau et les cristaux de glace sont très petits au moment de leur formation. Par conséquent, il faut une pression de vapeur très élevée pour qu'un embryon de glace ou d'eau puisse se former à partir de la vapeur. Ce processus de nucléation homogène, qui se déroule sans l'aide d'aucun support, requiert une pression de vapeur bien supérieure à la pression de vapeur saturante d'une surface plane. Il joue donc un rôle minoritaire devant le processus de nucléation hétérogène.

iii/ Le processus de nucléation hétérogène

Dans l'atmosphère, de nombreuses particules appelées noyaux de condensation et noyaux glaçogènes permettent d'éviter l'étape critique de formation de l'embryon. Les noyaux de condensation sont des particules d'aérosol qui servent de support à la formation des gouttelettes d'eau. Celles-ci sont petites, entre 1 et 20 μm et peuvent rester liquides à température négative dans un état métastable appelé surfusion. La surfusion est interrompue si la température devient très négative, vers –20°C voire jusqu'à –40°C et les gouttelettes d'eau se congèlent. Pour les cristaux de glace, les noyaux glaçogènes sont soit des particules d'aérosol, soit des gouttelettes congelées.

iv/ L'effet Bergeron (1935)

Dans les nuages mixtes, les trois phases gazeuse, liquide et solide coexistent. La pression de vapeur saturante de l'eau liquide est plus forte que celle de la glace. Par conséquent, un gradient de pression de vapeur saturante s'établit entre les gouttelettes d'eau et les cristaux de glace. Le transfert de matière des gouttelettes vers les cristaux de glace prend fin avec la précipitation des cristaux de glace ou la disparition des gouttelettes d'eau. Les conditions de formation des flocons de neige dans les nuages mixtes sont donc caractérisées par une humidité nettement plus forte que celle rencontrée dans le manteau neigeux à température équivalente.

II.A.3.b/ La forme des flocons de neige

La forme des flocons de neige a fasciné de multiples observateurs, depuis les travaux de Kepler (1611) sur leur symétrie hexagonale, ou plus récemment depuis les photographies de Bentley et Humphreys (1931). L'extrême variété des formes exhibées par ces cristaux en complique l'étude. Une première distinction peut être opérée entre les monocristaux et les polycristaux (Figure II.18). Les polycristaux ont pour noyaux glaçogènes des gouttelettes congelées, majoritairement polycristallines, alors que les monocristaux croissent souvent à partir de particules d'aérosol.

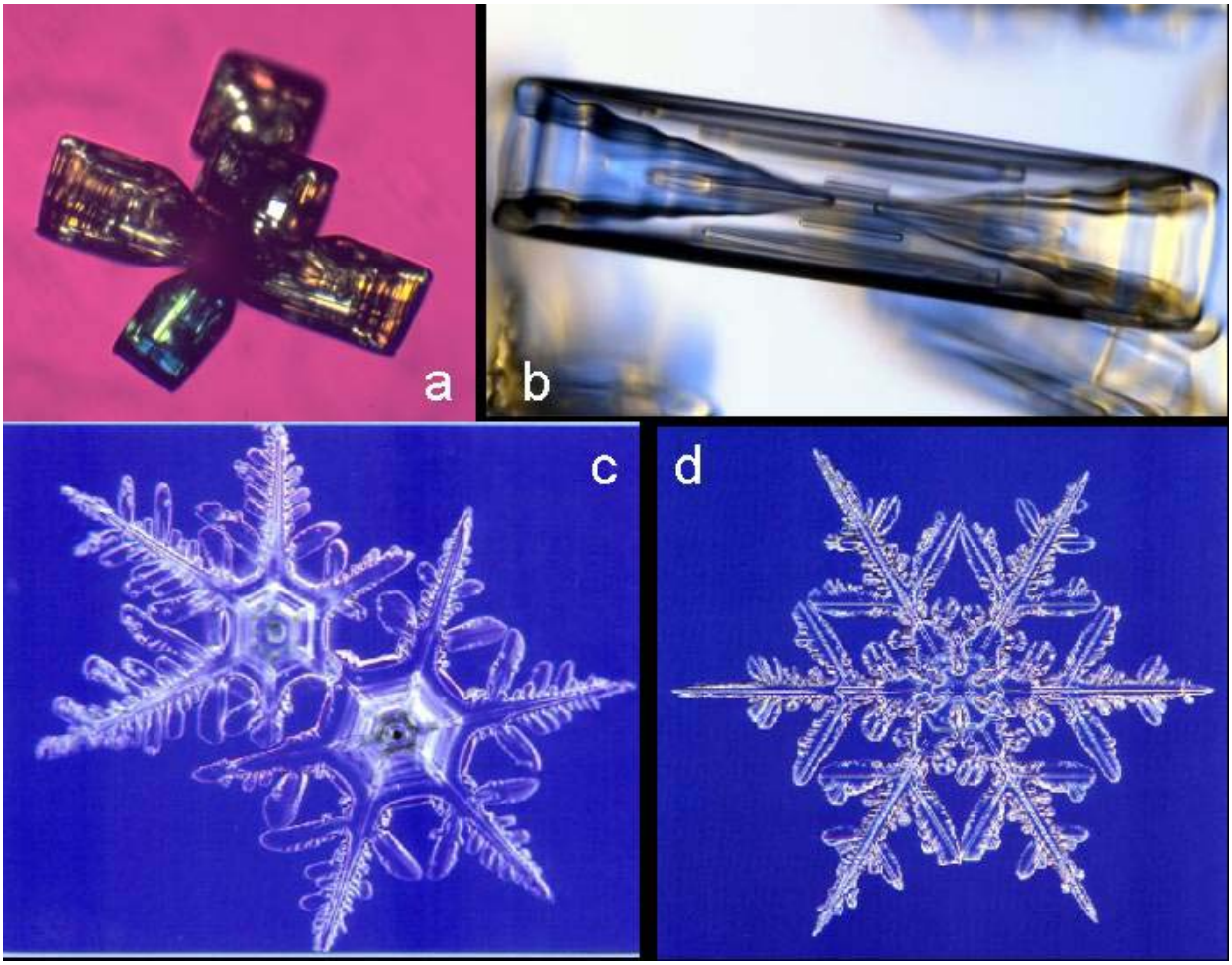


Figure II.18 : *Distinction entre les polycristaux (a et c) et les monocristaux (b et d). a combinaison de colonnes (photo : H. Uyeda), b/ colonne creuse (Libbrecht, site web), c/ bi-dendrite (photo :Rokuro Yoshida), d/ dendrite (Libbrecht, site web).*

Une seconde distinction consiste à identifier les formes élémentaires dont sont composés les monocristaux (Figure II.19). Ils peuvent être décomposés en structures simples, de symétrie hexagonale. Les boutons de manchette sont ainsi formés d'une colonne bornée de 2 plaquettes, étoiles ou dendrites (Figure II.20a et b).

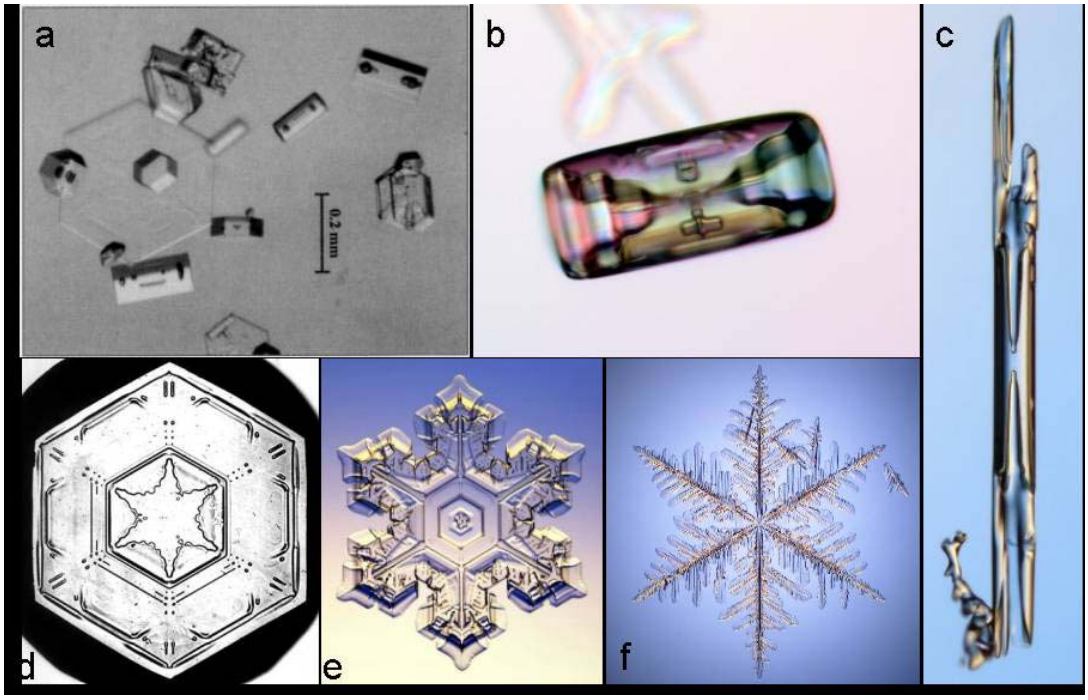


Figure II.19 : *Formes de base des cristaux de neige. a/ prismes hexagonaux creux (W.Tape, 1994), b/ colonnes creuses (Libbrecht, site web), c/ aiguille (Libbrecht, site web), d/ plaquette (photo :Wilson. Bentley), e/ étoile (Libbrecht, site web), f/ dendrite (Libbrecht, site web).*

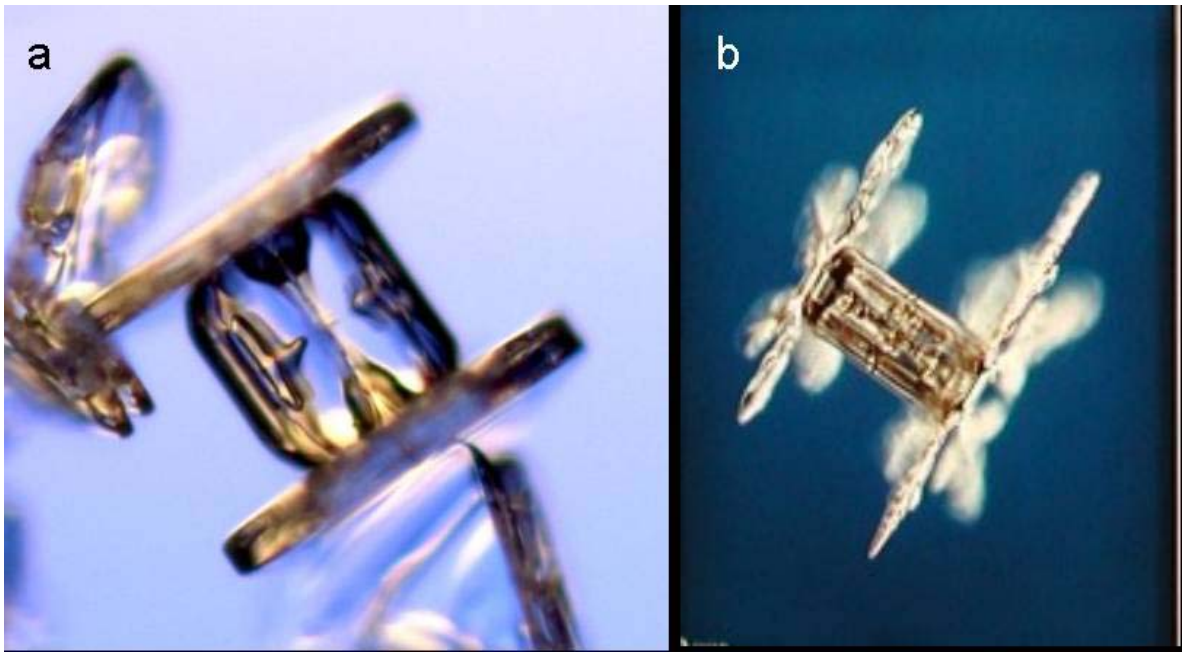


Figure II.20 : *Boutons de manchette (site Web Libbrecht).*

La Figure II.21 montre la classification de Kobayashi (1961) qui tient compte des travaux antérieurs. Cette classification montre clairement une alternance avec la température de formes aplaties, dont le rapport h_c/h_a est inférieur à 1 et de formes allongées, dont le rapport h_c/h_a est supérieur à 1. La forme primaire du cristal, définie par le rapport h_c/h_a, est successivement aplatie de 0 à –4°C, allongée de –4 à –9°C, aplatie de -9 à –22°C puis de nouveau allongée en dessous de –22°C. Cette dernière transition est toutefois moins abrupte que les deux précédentes et plusieurs auteurs

mentionnent l'existence de cristaux aplatis vers –30 à –40°C (Aufm et Kampe, 1951 ; Kobayashi, 1954 ; Kikuchi et Hogan, 1979). La sursaturation affecte la forme secondaire du cristal, c'est à dire les détails de sa structure. Lorsque σ augmente, les colonnes pleines deviennent progressivement des colonnes creuses, puis des aiguilles (Figure II.19). De même, les plaquettes deviennent de plus en plus fines, puis se transforment en étoiles et finalement en dendrites (Figure II.19).

Les formes des cristaux de neige sont donc directement reliées aux conditions de température et d'humidité qui règnent dans le nuage pendant leur croissance. Si les conditions de croissance varient, par exemple lorsqu'un flocon traverse un nuage inhomogène, plusieurs formes de croissance vont se succéder sur ce même flocon, ce qui explique l'apparition de cristaux complexes comme les boutons de manchette (Figure II.20). Dans les nuages mixtes, la présence d'eau liquide fixe la pression de vapeur d'eau au niveau de la pression de vapeur saturante de l'eau liquide à la température du nuage. Pour une température donnée la forme de croissance est alors approximativement imposée (Figure II.21).

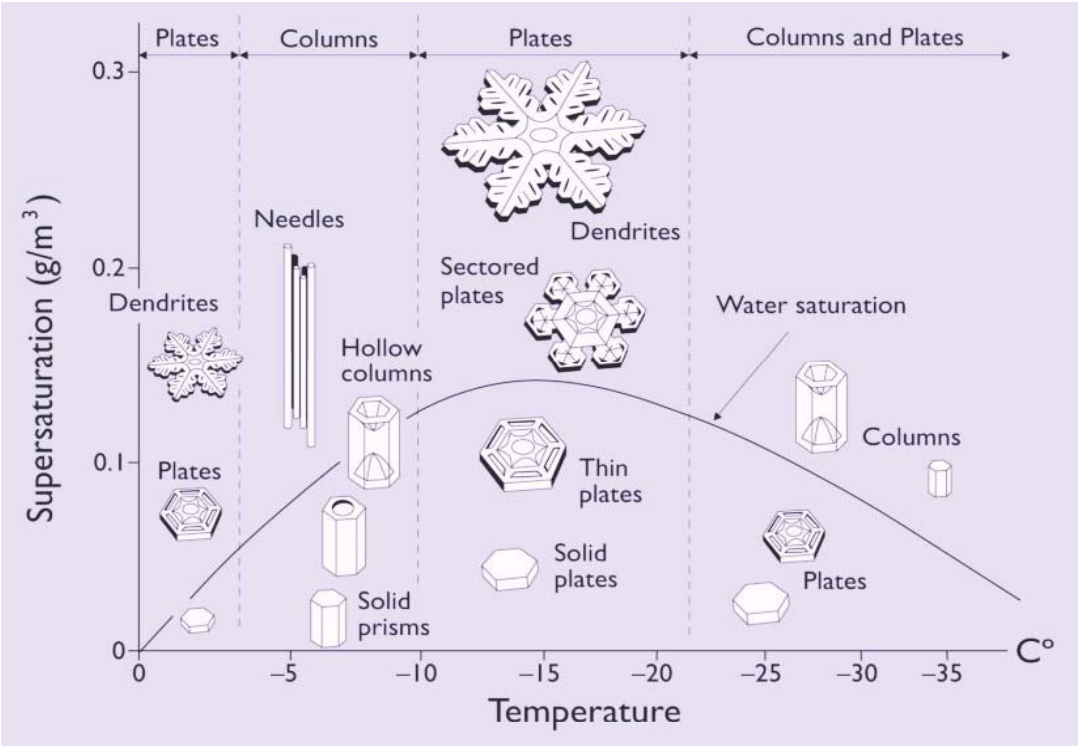


Figure II.21 : *Classement des cristaux suivant leur morphologie, en fonction de la température et de la sursaturation (Libbrecht, site web). Diagramme inspiré des travaux de Kobayashi (1961).*

Il reste maintenant à comprendre comment les conditions de croissance déterminent la forme des cristaux. Au moins deux phénomènes doivent être pris en compte pour expliquer les formes cristallines des flocons de neige : la diffusion des molécules d'eau dans l'air et le mécanisme d'incorporation des cristaux en surface de la glace.

II.A.3.c/ La diffusion de vapeur

La croissance des cristaux de glace dans les nuages s'effectue par diffusion de vapeur d'eau. Compte tenu des distances entre les cristaux, on peut considérer que l'influence d'un cristal sur ses voisins est nulle, c'est à dire que l'environnement du cristal est isotrope, à symétrie sphérique. Le cristal, en revanche, n'est pas sphérique, mais ressemble à un cylindre à section hexagonale. La diffusion des molécules ne s'effectue pas au même rythme vers les faces basales et vers les faces prismatiques. Pour un cristal de forme allongée, comme une colonne, le champ de diffusion est à symétrie approximativement cylindrique vers les faces prismatiques, et sphérique vers les faces basales (Figure II.22a). Qualitativement, les molécules de vapeur arrivent depuis 3 directions vers les faces basales, contre 2 seulement pour les faces prismatiques qui croissent donc plus lentement. Pour un cristal de forme plane, comme une plaquette, le champ de diffusion est toujours à symétrie cylindrique pour les faces prismatiques (2D), mais il est cette fois à symétrie plane pour les faces basales (1D) qui croissent donc plus lentement (Figure II.22b). Ce résultat est justifié quantitativement en Annexe E. Pour un profil initial donné, la diffusion a donc un effet amplificateur qui augmente l'anisotropie de forme du cristal (Kuroda et Lacmann, 1982). Cette observation est confirmée par plusieurs observations de croissance cristalline sous pression d'air réduite (Gonda et Komabayashi, 1971 ; Gonda, 1979) ou sous vide d'air (Beckmann et Lacmann, 1982). Dans ces conditions, en effet, la diffusion n'est plus limitée, toutes les faces sont équivalentes vis-à-vis de la diffusion et on constate que l'anisotropie de forme disparaît. Les cristaux prennent alors la forme de prismes hexagonaux de rapport h_c/h_a voisin de 1.

Lorsque la sursaturation devient très forte, la surface du cristal devient instable en raison des processus de diffusion. Cette instabilité, dite instabilité de Mullins-Sekerka (1963), conduit à la formation de cristaux dendritiques (Figure II.19f). La figure II.23 en illustre le principe. Les gradients de pression augmentent avec la sursaturation et les lignes d'égale pression de vapeur d'eau se resserrent autour des cristaux. En particulier, les pointes des cristaux pénètrent plus loin dans le champ de diffusion et sont donc soumises à des sursaturations nettement plus fortes que les centres des faces. En réponse à cette sursaturation, des excroissances se développent très rapidement depuis les angles. Ces excroissances avancent encore plus avant dans le champ de pression et de nouvelles ramifications se développent à leur tour en direction des zones à forte sursaturation. En raison des fortes sursaturations requises, les cristaux dendritiques ne se développent dans l'atmosphère que pour des températures voisines de –12°C (Figure II.21), là où la différence de pression de vapeur saturante entre la glace et l'eau est la plus forte.

La diffusion de vapeur exagère l'anisotropie des cristaux de glace, explique l'existence de cristaux aplatis et allongés et éclaire le mode de formation des dendrites. En revanche, elle ne permet pas de justifier le rôle la température dans l'alternance de ces formes. Elle n'explique pas non plus l'existence de cristaux facettés. Il faut chercher la réponse à ces questions dans les processus d'incorporation des molécules dans la structure cristalline.

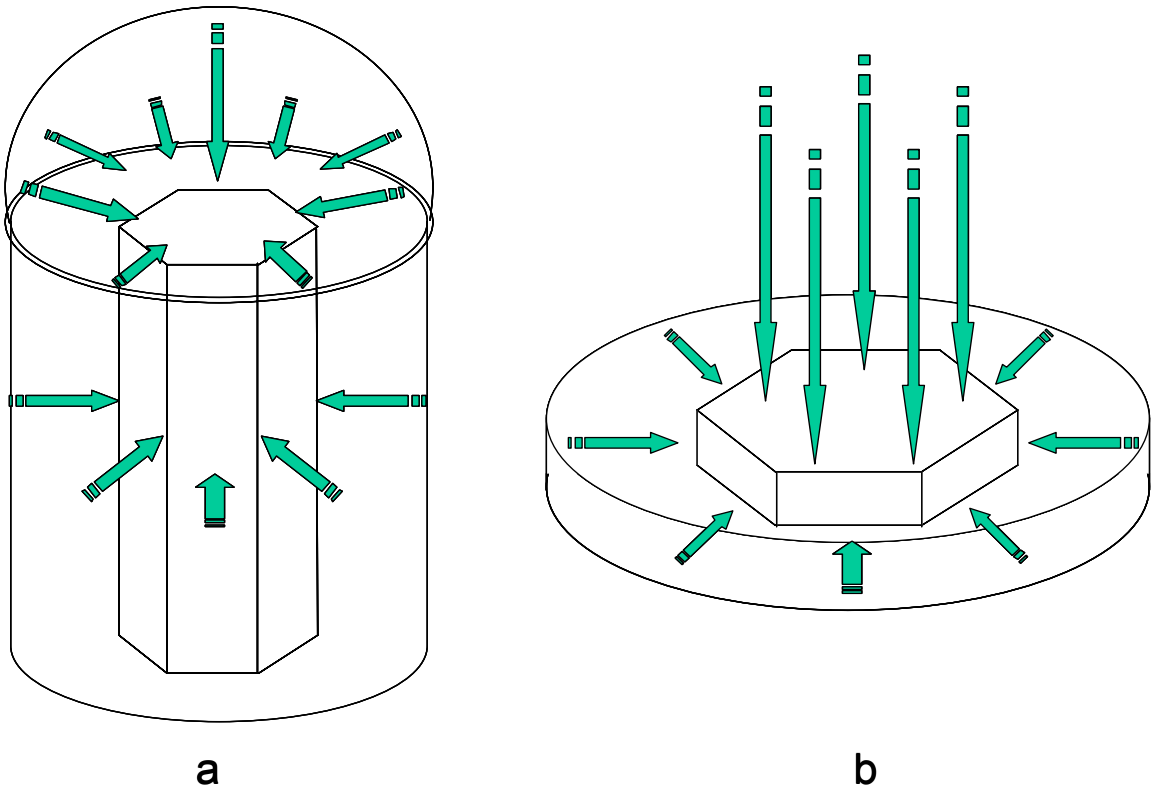


Figure II.22 : *a/ Rapport h_c/h_a grand, le champ de diffusion est sphérique (3D) vers les faces basales, et cylindrique (2D) vers les faces prismatiques. b/ Rapport h_c/h_a grand, le champ de diffusion est plan (3D) vers les faces basales, et cylindrique (2D) vers les faces prismatiques.*

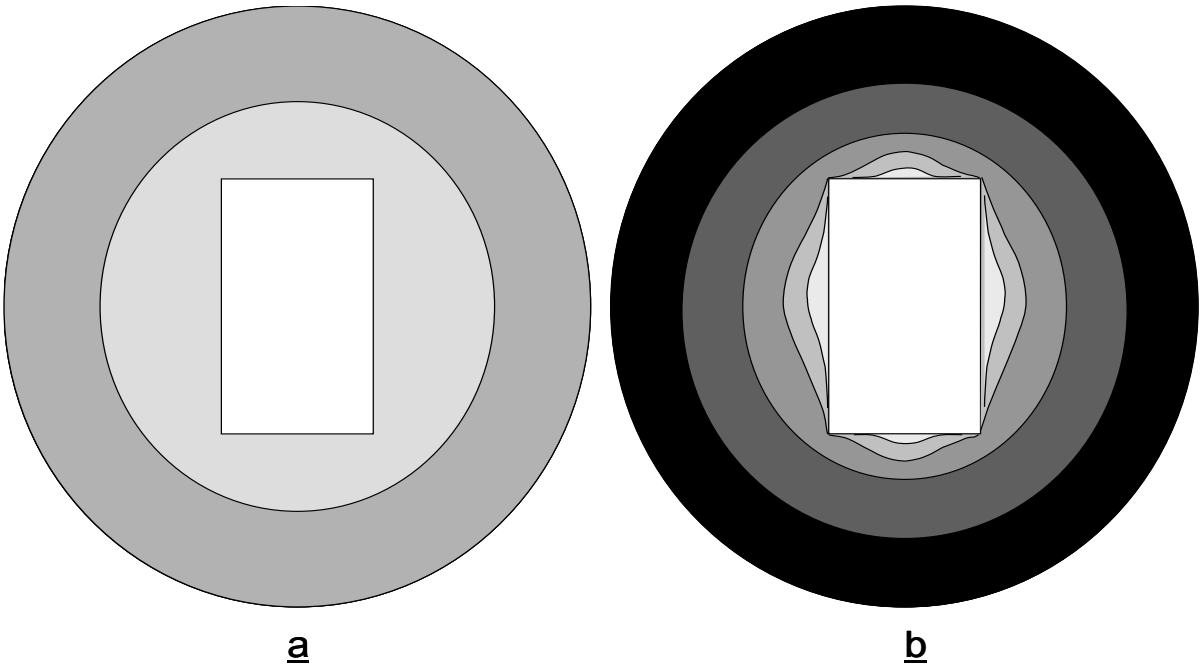


Figure II.23 : *Courbes d'égale concentration autour d'un cristal facetté. a/ La sursaturation est faible. b/ La sursaturation est forte, les angles sont fortement sursaturés, la croissance est instable.*

II.A.3.d/ Les mécanismes de surface

Considérons une face idéalisée composée de terrasses et de marches comme celle de la Figure II.12. Une molécule d'eau qui frappe cette face depuis la phase vapeur s'y adsorbe. Pour participer à la croissance du cristal elle doit diffuser en surface de la glace et trouver un site qui la stabilise. Un tel site correspond à un coin dans une marche. Si elle n 'en trouve pas, elle est expulsée vers la phase vapeur par l'agitation thermique. La proportion de molécules finalement incorporées dans le cristal par rapport au nombre de molécules qui frappent la surface est le coefficient de condensation, α. Ce paramètre représente la résistance de la surface du cristal à l'incorporation des molécules. C'est un paramètre local, puisqu'il dépend de la densité de marches et de la distance de diffusion de la molécule adsorbée en surface de la glace, mais les études expérimentales en donnent fréquemment une valeur globale qui dépend des conditions expérimentales dans lesquelles il est déterminé (Haynes et al., 1992 ; Brown et al., 1996). Pour cette raison, les valeurs mesurées pour α varient de 0,026 à 1 (synthèse bibliographique de Haynes et al., 1992). Il existe plusieurs modèles de surface. A chacun correspond un mécanisme d'incorporation des molécules dans la structure cristalline et une expression du coefficient de condensation. Nous détaillons d'abord les principaux mécanismes, puis deux modèles importants dans le cas de la glace.

i/ Les principaux mécanismes (Figure II.24)

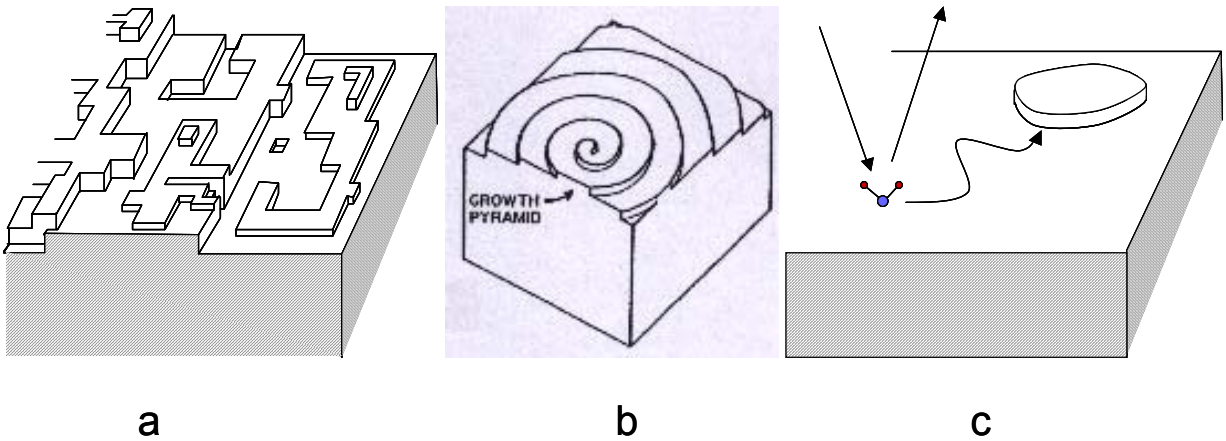


Figure II.24 : *Les trois mécanismes classique de croissance cristalline : a/ interface rugueuse, b/ croissance en spirale par mécanisme BCF (1951) initiée par les dislocations, c/ croissance par nucléation de couches.*

Le modèle le plus simple est celui d'une surface rugueuse (Figure II.24a) sur laquelle une molécule trouve systématiquement une marche d'accueil : α=1. C'est le modèle implicitement adopté lorsque les phénomènes d'incorporation en surface des cristaux sont négligés. Si toutes les faces du cristal sont rugueuses, la forme du cristal doit être sphérique. Ce modèle ne permet donc pas d'expliquer la présence de facettes ni l'alternance de forme des cristaux de neige.

Le modèle le plus répandu est celui de Burton, Cabrera et Frank (ci-après BCF) (1951), dans lequel les faces cristallines se développent continuellement grâce à des dislocations (Figure II.24b). Lorsqu'une dislocation émerge à la surface d'un matériau, elle génère une marche qui s'enroule en

spirale et collecte les molécules d'eau adsorbées. Elle peut ainsi s'étendre à toute la face. Le coefficient de condensation augmente progressivement de 0 à 1 avec la sursaturation (Figure II.25). Ce mécanisme a été observé pour la croissance de la glace à partir de la phase liquide par Ketcham et Hobbs (1968). Il a été suggéré pour la croissance à partir de la phase vapeur par Lamb et Scott (1972, 1974) et par Sei et Gonda (1989). Cependant, il ne permet pas de justifier la forte anisotropie des cristaux de glace observés dans les nuages, ni la transition abrupte entre les différentes formes de croissance (Nelson et Knight, 1998). En outre, la croissance de cristaux de glace a été observée en l'absence de dislocations (McKnight et Hallett, 1978 ; Mizuni, 1978). Ce mécanisme ne peut pas être totalement écarté, mais n'est vraisemblablement pas le mécanisme dominant dans le cas de la glace.

Le modèle de nucléation de couches, enfin, a été proposé à plusieurs reprises pour expliquer la croissance des cristaux de glace (Frank, 1949, 1982; Kuroda et Lacmann, 1982 ; Beckmann et Lacmann, 1982 ; Sei et Gonda, 1989 ; Nelson et Knight, 1998). La nucléation de couches est l'équivalent en 2 dimensions du processus de nucléation homogène de gouttes d'eau dans les nuages. Un nombre suffisant de molécules adsorbées doivent se rencontrer pour former un embryon de couche stable (Figure II.24c). Il existe donc une sursaturation critique σ_{cr}, en dessous de laquelle le nombre de molécules adsorbées ne permet pas de créer un embryon suffisamment grand pour être stable et au dessus de laquelle la nucléation est très facile. Pour la plupart des matériaux, la sursaturation critique est tellement élevée que ce mécanisme n'est même pas envisagé (Burton, Cabrera, Frank, 1951). Dans la glace, au contraire, c'est vraisemblablement le mécanisme dominant car la couche quasi-liquide réduit considérablement la sursaturation critique. Au voisinage de σ_{cr}, le coefficient de condensation augmente brutalement et autorise la croissance (Figure II.25). Des mesures du coefficient de condensation effectuées récemment par Libbrecht (1999) et Libbrecht et Yu (2000) sont compatibles avec un mécanisme de croissance par nucléation de couches.

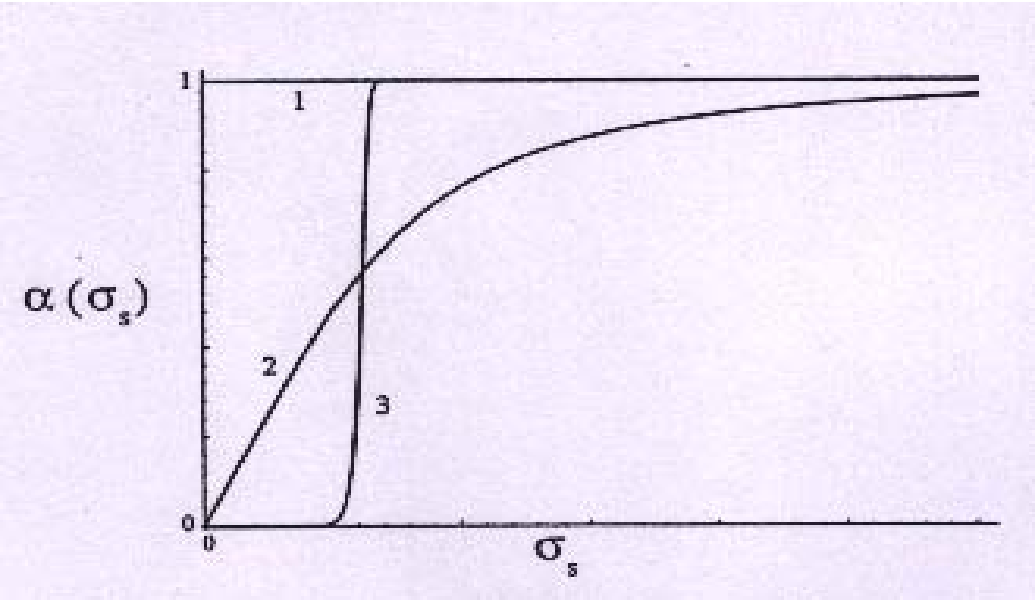


Figure II.25 : *Coefficient de condensation α en fonction de la sursaturation σ_s en surface du cristal 1/ pour une surface rugueuse, 2/ pour la croissance par le mécanisme BCF, 3/ pour la croissance par nucléation de couches. (d'après Nelson et Knight, 1998).*

Il nous semble important de décrire deux modèles particuliers basés sur la croissance par nucléation de couches. Celui de Kuroda et Lacmann (1982) justifie de façon intuitive l'enchaînement des formes primaires des flocons de neige et celui de Nelson et Knight (1998) explique les valeurs extrêmes des rapports h_c/h_a des flocons de neige.

ii/ Deux modèles spécialement adaptés à la glace

Le modèle de Kuroda et Lacmann (1982) repose sur l'apparition progressive d'une couche désordonnée en surface de la glace (Figure II.26). A basse température, la surface est supposée lisse et la croissance par nucléation de couche est extrêmement lente et difficile car la sursaturation critique est très forte. Quand la température augmente, la surface devient rugueuse et toutes les molécules qui frappent la surface sont incorporées dans le cristal. Quand la température continue d'augmenter, la couche quasi-liquide se forme et la nucléation de couches s'effectue à l'interface entre la couche quasi-liquide et le solide. La sursaturation critique est cette fois beaucoup plus faible qu'à basse température, grâce à la couche quasi-liquide. Kuroda et Lacmann appliquent ce mécanisme aux faces basales et prismatiques, en faisant l'hypothèse supplémentaire que les températures de transition entre les différents états de surface sont plus élevées sur les faces basales que sur les faces prismatiques (Figure II.27). Cela leur permet de reproduire les changements de forme primaire des flocons de neige lorsque les températures de transition sont choisies de façon adéquate. Ce modèle ne prédit pas la valeur des températures de transition. Il a cependant l'intérêt de montrer clairement l'origine de l'alternance des formes primaires avec la température : c'est la formation progressive de la couche quasi-liquide au voisinage du point de fusion, entre –30 et 0°C, qui rend possible la croissance par nucléation de couches.

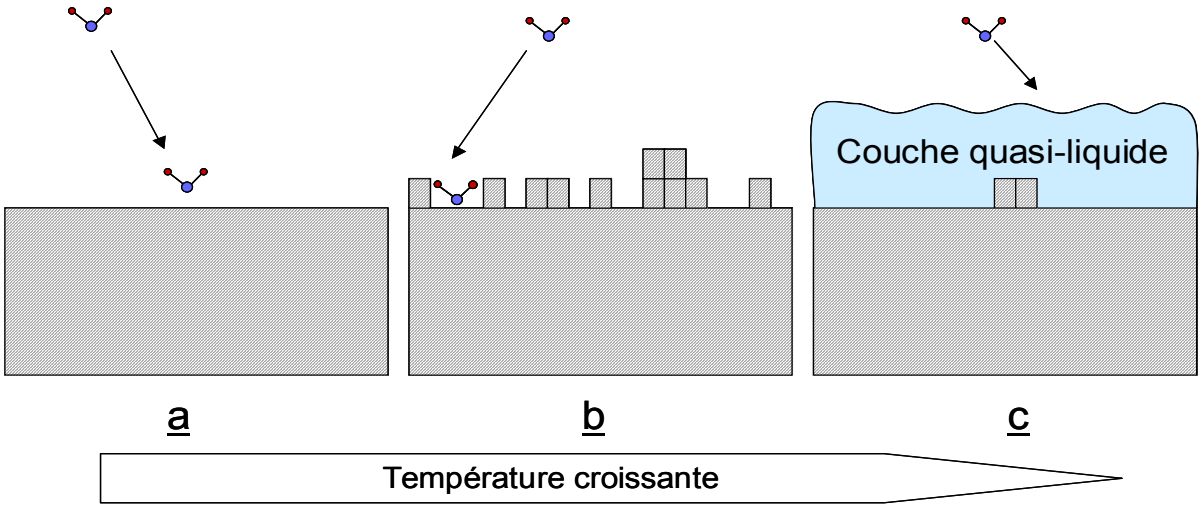


Figure II.26 : *Evolution du mécanisme d'incorporation des molécules dans le cristal suivant la température d'après Kuroda et Lacmann (1982). a/ nucléation de couche sur une surface lisse, b/ surface rugueuse, c/ adsorption de la vapeur dans une couche quasi-liquide et nucléation de couches à l'interface couche quasi-liquide/solide.*

A la différence de Kuroda et Lacmann, Nelson et Knight (1998) considèrent la couche quasi-liquide comme une perte graduelle de la structure cristalline. Les cristaux de glace croissent exclusivement par

nucléation de couches à l'interface gaz-glace et les couches sont nucléées prés des angles, là où la sursaturation est la plus forte (Figure II.23). Leurs résultats expérimentaux suggèrent que les sursaturations critiques sont différentes sur les faces basales et prismatiques. La face dont la sursaturation critique est la plus faible commence donc à pousser avant l'autre. Elle va alors consommer les molécules d'eau en phase vapeur et bloquer la sursaturation au voisinage de la surface à un niveau inférieur au seuil de croissance de l'autre face. La croissance d'une face inhibe donc la croissance de l'autre face et des cristaux aux formes primaires très marquées peuvent alors se développer.

La forme des flocons de neige en fonction de la température et de la sursaturation peut être expliquée de façon convaincante par le mécanisme de nucléation de couches. Ce mécanisme inhabituel de croissance cristalline est rendu possible par l'apparition en surface d'une couche quasi-liquide qui diminue la sursaturation critique nécessaire pour nucléer une couche. Bien que les conditions de croissance soient très différentes, il permet également d'interpréter la forme des grains de neige dans le manteau neigeux.

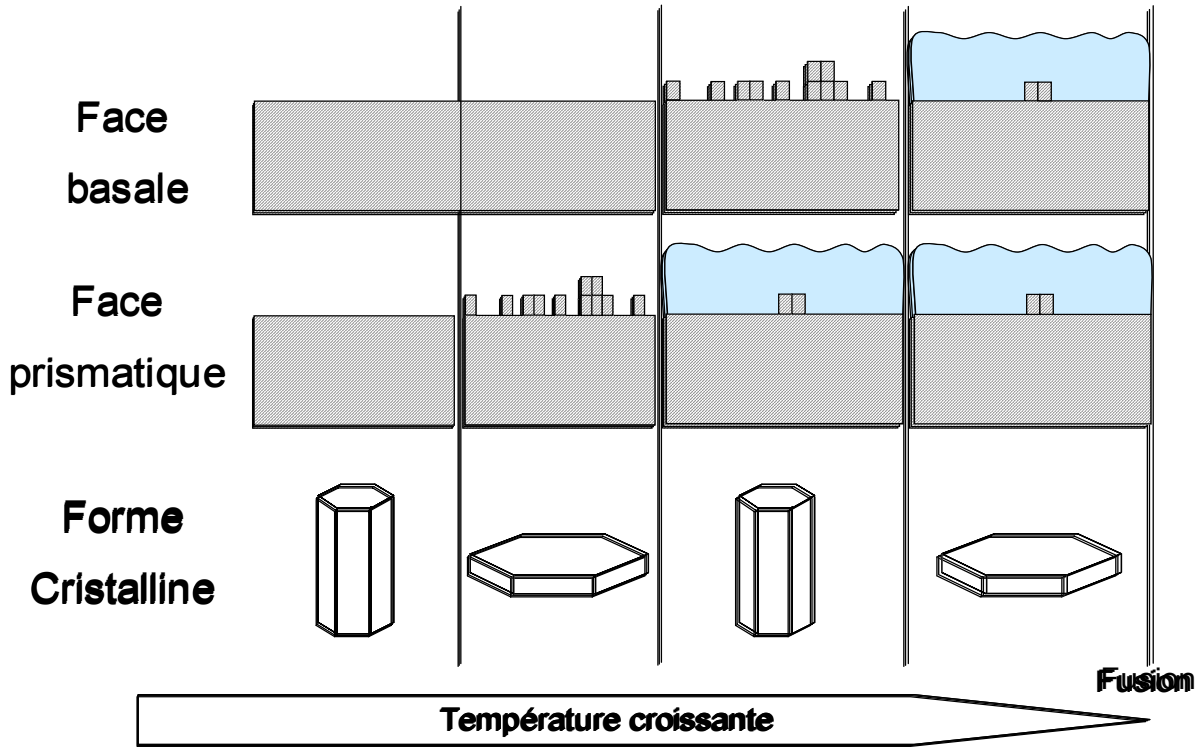


Figure II.27 : *Explication de l'alternance des formes primaires des flocons de neige d'après Kuroda et Lacmann (1982). La structure de la surface des faces basales et prismatiques n'est pas la même à une température donnée, ce qui se traduit par un mécanisme de croissance différent et une vitesse de croissance différente sur les deux types de faces.*

II.A.3.e/ La forme des grains dans la manteau neigeux

Lorsque la sursaturation est très forte dans le manteau neigeux, des cristaux de givre de profondeur se développent. Marbouty (1980) a observé la même alternance du rapport h_c/h_a pour les cristaux de givre que pour les flocons de neige. Cette observation suggère clairement une similitude dans les mécanismes de formation de ces cristaux. En extrapolant au manteau neigeux les

mécanismes de croissance des flocons de neige, il est possible de relier la forme d'un grain de neige à la sursaturation.

i/ Grain sous-saturé

Lorsque la sursaturation est négative, le grain se sublime. Nelson (1998) a décrit le processus de sublimation. Les molécules situées aux angles sont plus faiblement liées au cristal que les molécules situées au centre des faces et sont donc les premières à partir en phase vapeur (Figure II.28). Ce faisant, elles créent deux marches qui se décomposent progressivement. La sublimation est donc initiée au angles qui s'arrondissent et l'arrondissement s'étend progressivement à toute la face cristalline. Comme la sous-saturation est plus faible au centre des faces (Figure II.23), la sublimation y est plus lente. La forme d'un cristal qui se sublime est déterminée par le champ de pression autour du cristal et donc par la diffusion. Le cristal prend une forme arrondie. Ce phénomène a été observé en conditions isothermes (Nelson, 1998), mais également dans la nature, par sublimation sous l'effet de gradients de température (Colbeck, 1986).

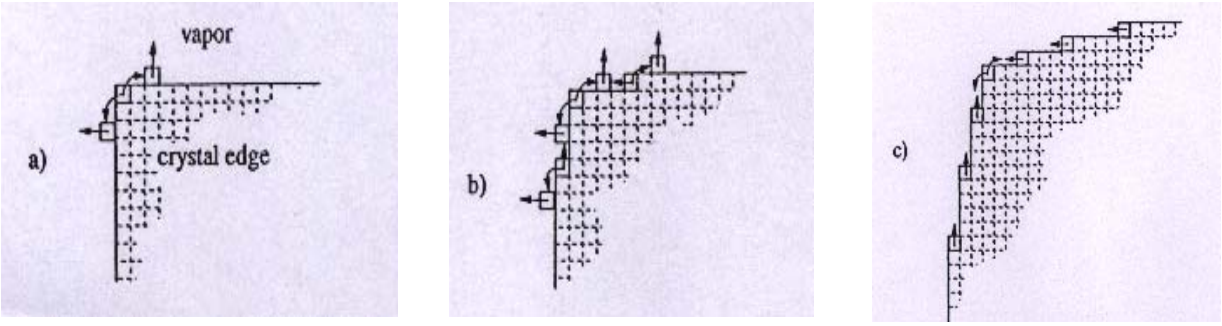


Figure II.28 : *Mécanisme de sublimation d'un cristal (Nelson, 1998). a/ Création de marches aux angles, b/ propagation des marches vers le centre ses faces, c/ la sublimation ralentit vers le centre des faces en réponse à une sou-saturation plus faible.*

ii/ Grain faiblement sursaturé

Un grain sursaturé va croître par nucléation de marches à proximité des angles (Frank, 1982 ; Nelson et Knight, 1998). A faible sursaturation, cette nucléation est très difficile et la croissance du cristal est lente. En outre, si la sursaturation est très faible, les angles à forte courbure peuvent être sous-saturés en vertu de la loi de Kelvin (I.13) et se sublimer donc s'arrondir. Des faces planes coexistent alors avec des angles ronds, comme observé par Keller (1980), Colbeck (1983b) et Nelson et Knight (1998). Nous expliquons maintenant pourquoi les faces restent planes.

iii/ Grain fortement sursaturé

Dans ces conditions, les marches sont nucléées aux angles et se propagent ensuite sur les faces (Figure II.29). La sursaturation étant plus faible au centre des faces, les marches progressent moins vite et sont plus proches les unes des autres. Comme la densité de marches augmente, les molécules sont piégées plus efficacement et le coefficient de condensation est plus élevé. Ce mécanisme proposé par Chernov (1974) et Nelson et Baker (1996) permet de maintenir constante la vitesse de croissance sur toute la face : le cristal est facetté. Si la sursaturation continue d'augmenter, ce mécanisme ne suffit plus à préserver les facettes.

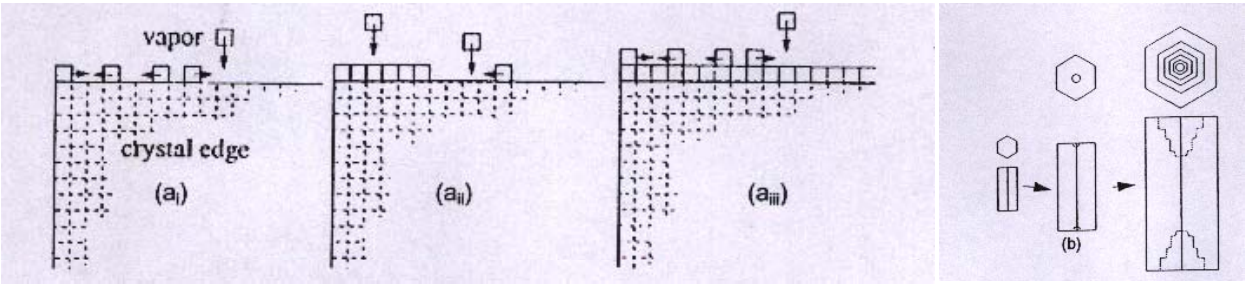


Figure II.29 : *Croissance par nucléation de marches. a_i : Nucléation d'une couche à un angle. a_{ii} : La marche collecte les molécules adsorbées et se complète. a_{iii} : Une nouvelle marche est nucléée. b : Sursaturation très forte, les marches se nucléent plus vite qu'elles ne se remplissent, le cristal devient creux.*

iv/ Grain très fortement sursaturé

La sursaturation peut croître indéfiniment, mais le coefficient de condensation est au maximum égal à 1 : les marches ne peuvent pas accueillir plus de molécules que n'en reçoit la surface. Si la sursaturation devient trop forte, les angles se développent plus vite que le centre des faces (Figure II.29) et des cristaux creux se développent (Nelson et Baker, 1996).

En résumé, de nombreuses études portant sur les mécanismes de croissance des cristaux de neige ont permis de déterminer d'importants aspects des processus physiques essentiels impliqués dans cette croissance. Ainsi, la nucléation de marches aux angles et la limitation du transport de vapeur par diffusion sont invoquées par les théories actuelles de croissance des cristaux de neige, et ces théories rendent compte avec succès d'observations du métamorphisme du manteau neigeux. Les formes des cristaux prédites par ces théories, lors de leur croissance ou de leur sublimation, dépendent de la sursaturation et donc du gradient de température dans le manteau neigeux. Parmi les mécanismes de croissance cristalline possibles, le mécanisme BCF de croissance en spirale à l'émergence des dislocations semble minoritaire, mais son influence et les conditions sous lesquelles elle se manifeste doivent encore être quantifiés. A très faible sursaturation, comme c'est le cas dans le manteau neigeux sous faibles gradients de température, la nucléation est très difficile et les marches issues de dislocations pourraient jouer un rôle significatif. D'autre part, le problème de la forme d'équilibre des cristaux soulevé par Colbeck (1983b) sur la base d'observations dans le milieu naturel, n'est pas résolu. Les cristaux qui évoluent en conditions de très faible gradient peuvent ils être considérés « à l'équilibre » ? L'existence d'une transition entre une forme ronde et une forme facettée à –10,5°C est-elle une caractéristique de la forme d'équilibre ou est-ce un effet cinétique? Afin de contribuer à la compréhension de ces problèmes, nous avons effectué des observations fines, par microscopie électronique à balayage, de cristaux de neige ayant évolué dans des environnements générant une large gamme de vitesses de croissance. Cette méthode procure en effet une meilleure résolution que la microscopie optique. De plus, la glace étant opaque aux faisceaux d'électrons, le problème de transparence de la glace dans le visible est résolu. Cela permet d'obtenir d'excellentes images de la surface des cristaux.

II.B/ Apport de la microscopie électronique à balayage: Article 4

« Snow metamorphism as revealed by Scanning electron microscopy »

Des observations préliminaires ont été présentées par Legagneux et al. (2003), dans un article dont le texte est présenté en Annexe F. Ces observations sont reprises, précisées et complétées dans l'article 4. La section **II.B.1/** est un résumé étendu de l'article 4, présenté dans son intégralité dans la section **II.B.2/**.

II.B.1/ Résumé étendu

L'objectif de cet article est de tester les connaissances actuelles sur le métamorphisme du manteau neigeux, en particulier la forme d'équilibre des grains de neige et les mécanismes de croissance cristalline, par des observations en microscopie électronique à balayage (MEB). Les mécanismes de croissance sont étudiés sur des échantillons de neige naturelle, qui ont évolué dans des conditions diverses, en particulier en ce qui concerne les gradients de température. Des expériences complémentaires ont été réalisées en chambre froide où des échantillons de neige ont évolué pendant plusieurs semaines à température constante, dans des boîtes isolantes et étanches. Dans ces conditions, les grains de neige doivent progressivement tendre vers une forme d'équilibre.

i/ Techniques expérimentales

Les techniques de prélèvement ont déjà été abordées dans les articles 1, 2 et 3. Nous détaillons uniquement dans cette sous-section, le protocole expérimental employé pour nos expériences d'évolution isotherme et pour les observations MEB.

La neige est prélevée directement dans des boîtes en mousse isolante de 3 cm d'épaisseur et de contenance 1L. Une couche de neige fraîche épaisse et homogène est sélectionnée pour pouvoir remplir une dizaine de boîtes sans introduire d'hétérogénéités. Les boîtes sont ensuite placées dans une caisse isolée et remplie de neige pendant leur transport jusqu'au laboratoire, en 30 minutes environ. Elles sont alors placées dans une chambre froide à la température voulue, ici –4°C et –15°C. Régulièrement, une boîte isolante est utilisée pour prélever un échantillon de neige. Cet échantillon est aussitôt plongé dans l'azote liquide pour en figer l'évolution jusqu'à l'observation MEB. Une boîte donnée n'est échantillonnée qu'une seule fois. La température des chambres froides est contrôlée à 0,3°C prés et la mousse isolante lisse ces fluctuations thermiques, si bien qu'aucune variation de température n'a pu être détectée à l'intérieur des boîtes. Les boîtes étant étanches, la neige évolue en milieu fermé et aucun effet de ventilation n'est possible.

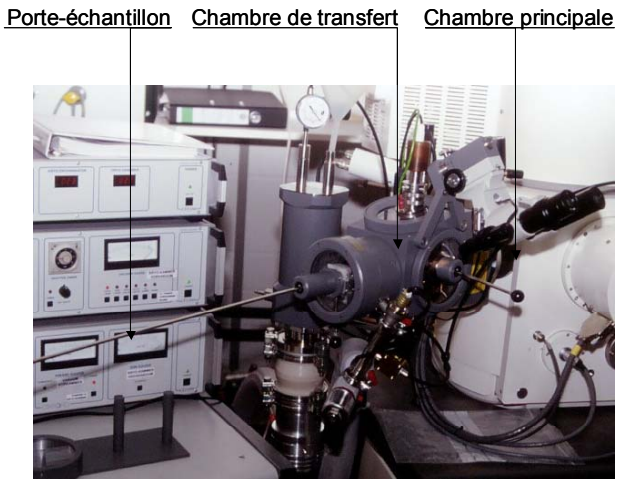


Figure II.30 : *Tige du porte échantillon, chambre de transfert et chambre principale du microscope électronique à balayage à effet de champ LEO 1530 utilisé pour les observations à l'université de Göttingen.*

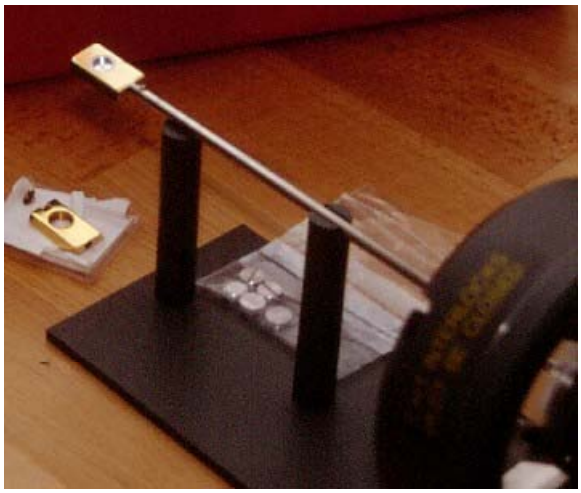


Figure II.31 : *Porte-échantillon du MEB. La forme de cuillère permet de conserver l'échantillon dans l'azote en permanence.*

Les observations par microscopie électronique ont été réalisées à l'université de Göttingen avec un microscope électronique à balayage à effet de champ (Figure II.30). La neige est maintenue dans l'azote liquide pendant l'étape de transfert depuis le flacon de stockage vers le porte échantillon du microscope (Figure II.31). Le porte échantillon est alors inséré dans un étage de transfert où l'on fait le vide, en maintenant la température du porte échantillon à 90 K grâce à un système cryogénique. Une fois le vide effectué, le porte-échantillon est introduit dans la chambre principale du MEB. Un dispositif anti-contamination maintenu à 80 K, 10 K plus bas que l'échantillon, permet d'éviter la condensation d'impuretés sur l'échantillon. Ces précautions limitent la condensation de vapeur d'eau sur l'échantillon. La tension d'accélération vaut 1 à 1,5 kV pour un courant de 10 pA. Avec ce dispositif, il n'est pas nécessaire de métalliser les interfaces, ce qui simplifie considérablement la procédure. Les avantages de la microscopie électronique sont une très grande profondeur de champ qui permet d'observer des structures superposées, ou de grandes dimensions et une excellente résolution. Les clichés réalisés dans cette étude agrandissent les détails jusqu'à 25000 fois, avec une résolution meilleure que 0,1 μm. La maniabilité du dispositif a permis de prendre 30 à 100 clichés sur chaque échantillon.

Comme la glace n'est pas un bon conducteur électrique, il arrive que la surface de la neige se charge, ce qui perturbe l'observation. Lorsque l'échantillon reste trop longtemps sous le faisceau, pendant 1 à 10 minutes suivant la taille et la position des structures observées, la surface devient rugueuse (Figure 32a) et parfois, le cristal se sublime (Figure 32b et 32c). Cet artefact a été minimisé en limitant le temps d'observation des échantillons et en éliminant les clichés où ce type d'artefact est évident. Occasionnellement, de la vapeur d'eau se condense accidentellement pendant l'étape de transfert et génère de petites boules de glace amorphe (Figure 32d). Ces structures très reconnaissables apparaissent toujours en faibles proportions et ne peuvent pas être confondues avec les structures de neige naturelle.

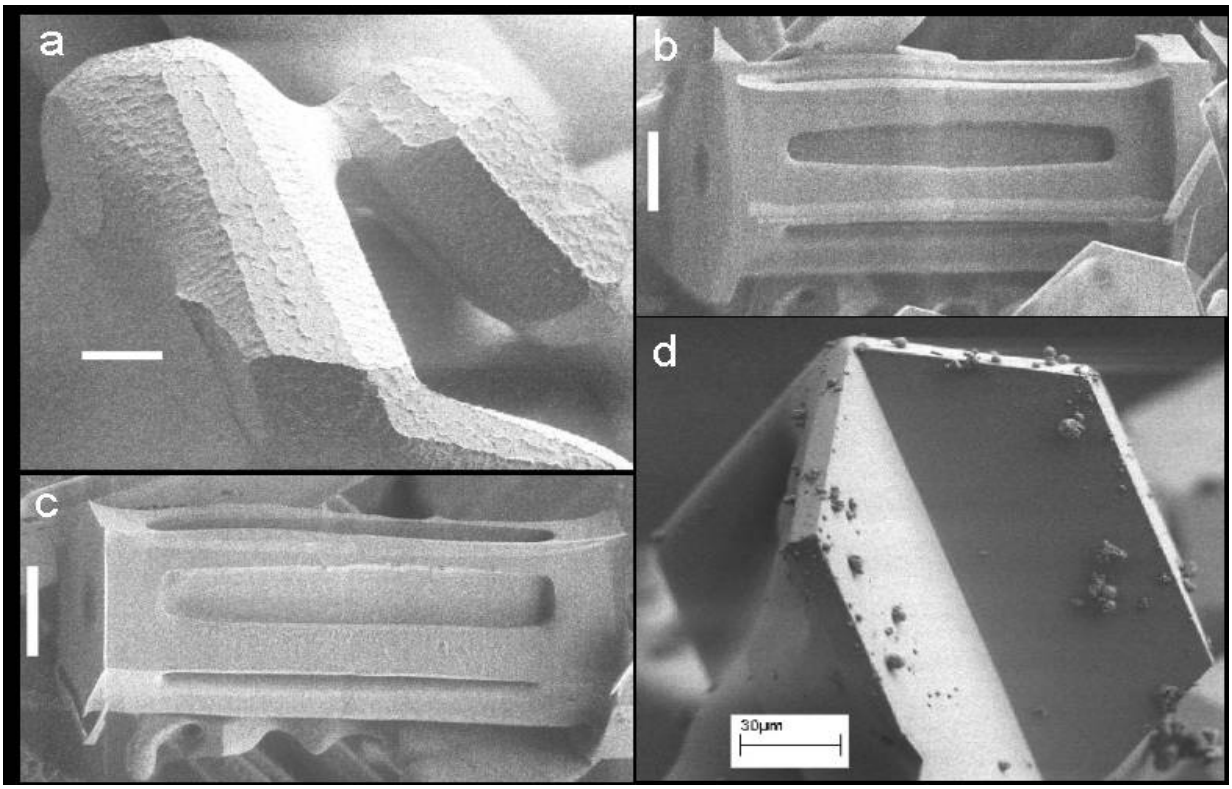


Figure II.32 : *Certains artefacts liés à l'utilisation du MEB : a/ surface rugueuse détériorée par le faisceau b/ cristal après quelques secondes d'exposition au faisceau, c/ le même cristal, après plusieurs minutes d'exposition. Il est partiellement sublimé, d/ condensation de petites particules de glace amorphe.*

ii/ Test des théories actuelles du métamorphisme du manteau neigeux

Nous avons testé les théories actuelles du métamorphisme du manteau neigeux en suivant l'évolution d'une couche de neige unique de 23 cm d'épaisseur, formée lors d'une chute de neige de 8 heures environ. Cette couche de neige a évolué dans des conditions très variables et nous avons pu observer successivement les effets du métamorphisme de neige sèche sous forte, moyenne et faible sursaturation.

La sous-couche de surface, dans les 2 premiers centimètres, a évolué dans des conditions de gradients thermiques forts voire très forts. Du givre de surface s'est développé par condensation de vapeur d'eau sur cette sous-couche de surface, plus froide que l'air environnant et que le bas de la couche. Le flux convergent de vapeur depuis l'atmosphère et les couches inférieures a provoqué la croissance rapide du givre sur la neige fraîchement tombée, ils sont facettés avec des angles vifs (Figure II.33a et b). Dans les quatre jours qui ont suivi, le temps est resté clair, la surface s'est refroidie radiativement et le givre s'est développé encore plus rapidement, comme en témoigne la taille des cristaux (Figure II.33c et d). Les cristaux sont facettés, voire creux et les angles sont vifs. Ensuite, un épisode de vent a balayé le givre de surface et l'a transporté dans des zones abritées. Pendant le transport, les cristaux se sont sublimés sous l'effet de la ventilation. Ensuite, la croissance du givre de surface a repris. L'échantillon prélevé deux jours plus tard montre des cristaux arrondis sur lesquels des

faces planes, nouvellement formées, à angles vifs sont apparentes (Figure II.33e et f). En bref, des cristaux facettés à angles vifs se forment par croissance rapide, alors que la sublimation génère des grains ronds.

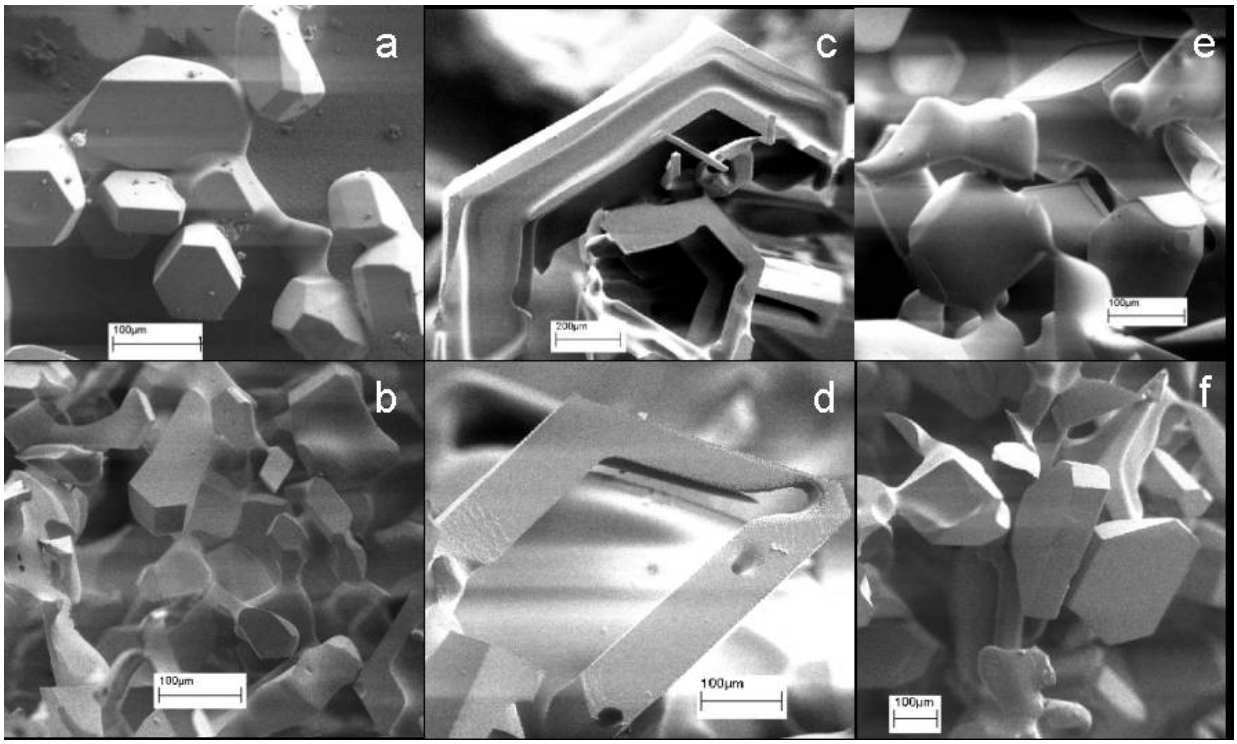


Figure II.33 : *Formes de croissance des cristaux sous fort gradient de température. a/ et b/ : cristaux facettés au début de leur formation. c/ et d/ : cristaux de givre de surface formés en moins de deux jours sous très forte sursaturation. Les angles sont vifs et les formes creuses. e/ et f/ :givre de surface en formation après un épisode de vent. Des facettes apparaissent sur des formes arrondies.*

La seconde étude porte sur la partie inférieure de la même couche, située 20 cm sous la surface et soumise à un gradient de température modéré dû au cycle de température journalier. Il est probable que les grains aient subi des cycles de sublimation-condensation en réponse à ces conditions de température fluctuantes. Les plus petits grains ont disparu au cours des épisodes de sublimation et la taille moyenne des grains a augmenté progressivement en 6 jours, à un rythme modéré. Les joints de grains se sont développés, les angles se sont arrondis mais les faces sont restées planes (Figure II.34a, b et c). Ces transformations sont compatibles avec les théories du métamorphisme pour des vitesses de croissance moyennes. De façon inattendue, cependant, des facettes de faible extension aux angles vifs ont fait leur apparition sur de petites structures (Figure II.34d). L'existence de ces facettes n'a jamais été observée auparavant et n'est pas prévue par les théories usuelles du métamorphisme. En microscopie optique, des détails aussi petits sont sans doute difficilement détectables.

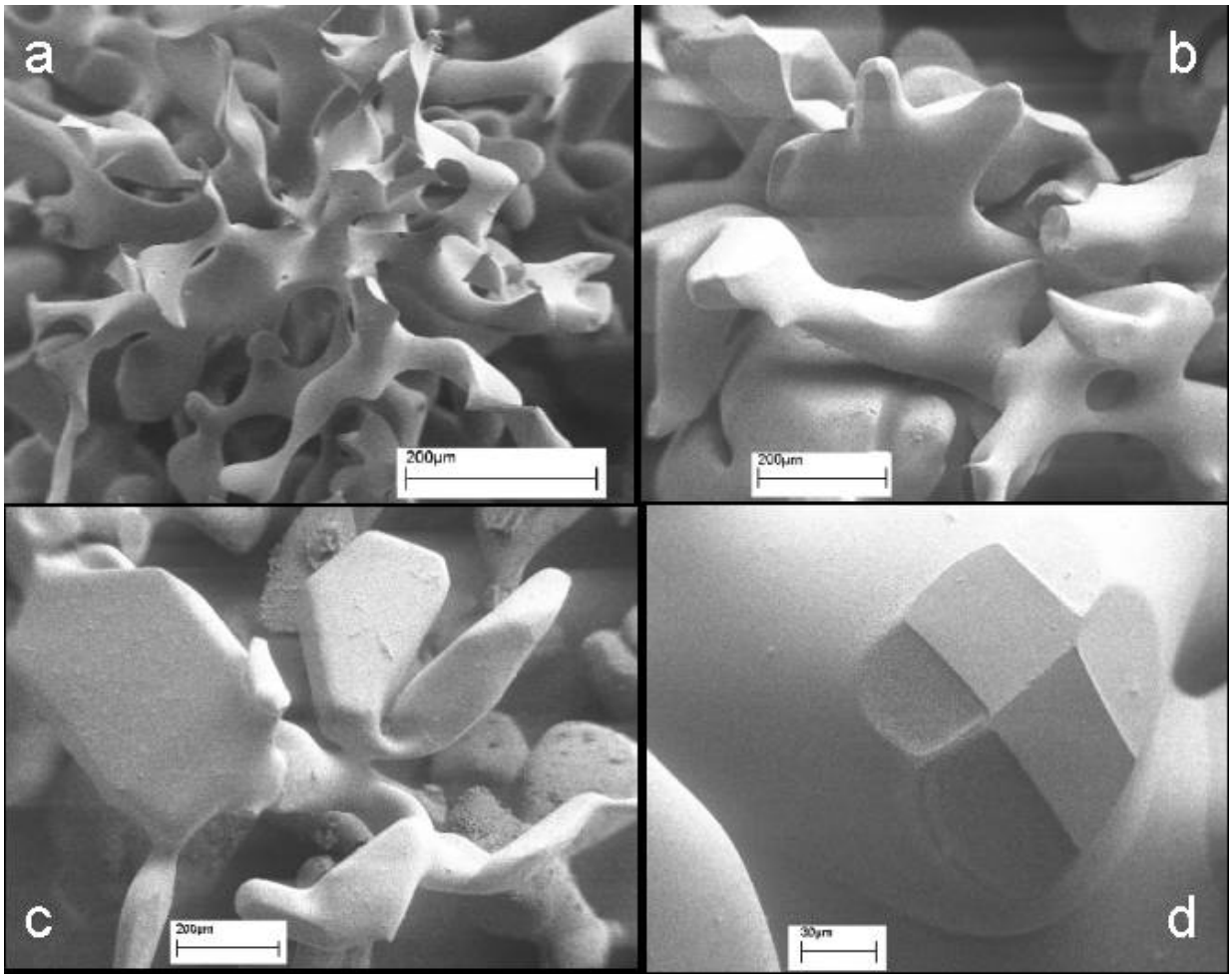


Figure II.34 : *a/, b/, c/ :évolution de la morphologie de grains de neige sous gradient de température modéré. a/ Neige fraîche de moins de 12 heures. b/ après 4 jours : la taille des structure a augmenté, les formes arrondies prédominent, des facettes sont visibles. c/ après 6 jours : les formes initiales ne sont plus reconnaissables, les structures sont plus grosses, les angles sont ronds et les faces planes. d/ facettes aux angles vifs qui suggèrent une évolution rapide.*

Le troisième régime d'évolution, enfin, concerne l'ensemble de la couche de neige, au cours de sa formation. La température a été mesurée entre –2.0°C en bas de la couche et –2.5°C en haut de la couche. Les grains évoluent donc en présence de gradients de températures très faibles, sauf dans la pellicule de surface où du givre de surface a commencé à se développer par condensation de la vapeur d'eau atmosphérique. On observe des grains peu arrondis en haut de la couche, où apparaissent également des cristaux facettés de givre de surface, modérément arrondis au milieu et très arrondis en bas de la couche, où les formes de certains flocons sont déjà fortement altérées (Figure II.35a, b et c). Si l'on fait l'hypothèse que les cristaux de neige tombante avaient une morphologie relativement uniforme tout au long de la chute de neige, alors l'évolution de la morphologie quand on s'enfonce dans la couche est due uniquement aux effets du métamorphisme. Elle se traduit essentiellement par un arrondissement des grains, ce qui est encore une fois cohérent avec notre compréhension du métamorphisme sous faible sursaturation. Cependant, des facettes planes nouvellement formées, de faibles dimensions et avec des angles vifs sont encore une fois observables sur des petites structures

du bas de la couche (Figure II.35d). Ces facettes sont normalement attendues dans des situations où la croissance est rapide.

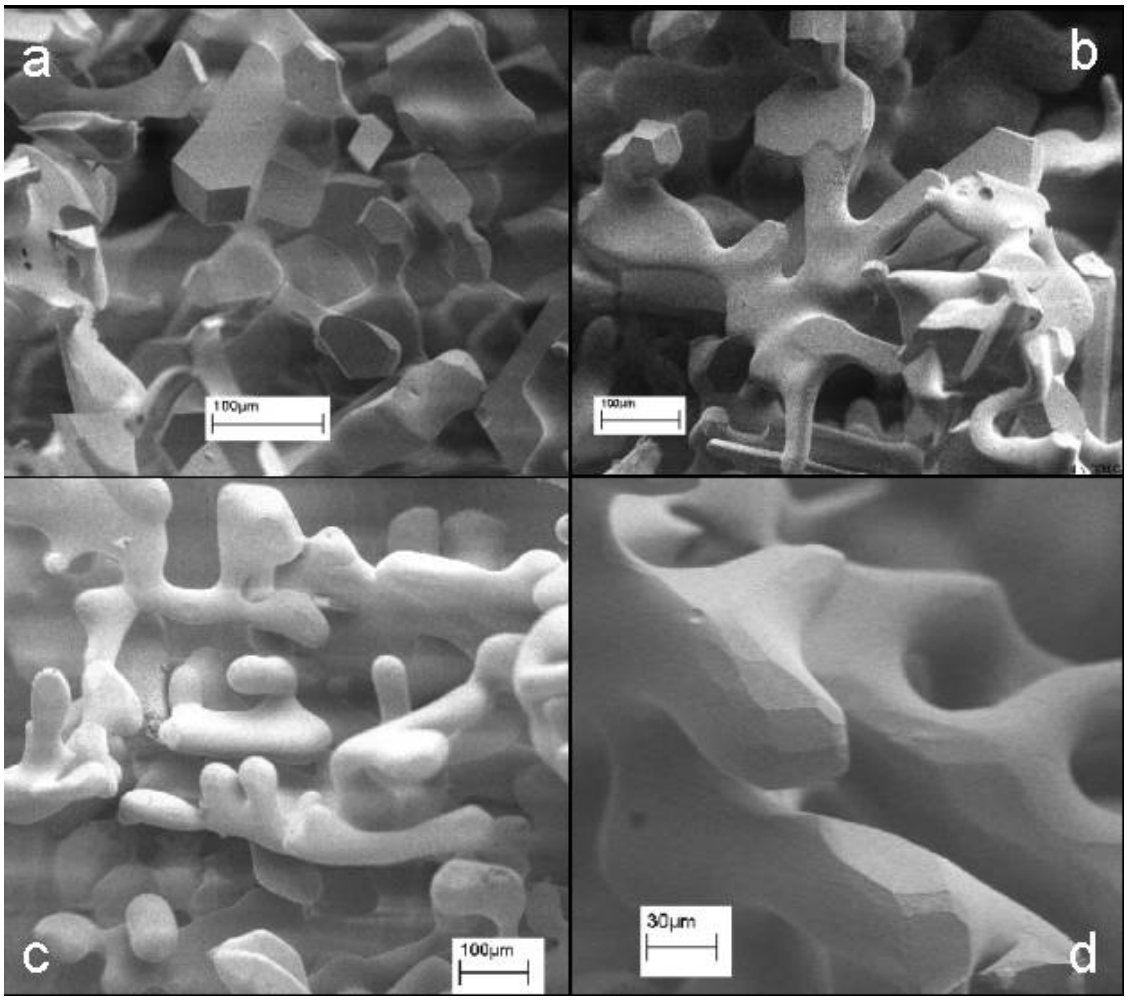


Figure II.35 : *Formes de cristaux soumis à un gradient de température faible. a/ forme initiale essentiellement facettée, b/ après 1 heure environ, les grains sont légèrement arrondis, c/ après 10 heures environ, les grains sont fortement arrondis. d/ facettes nouvellement formées avec des angles vifs qui suggèrent une évolution rapide.*

Les théories et observations du métamorphisme du manteau neigeux sont dans l'ensemble confirmées par cette étude du métamorphisme et de la morphologie des cristaux en microscopie électronique à balayage (cf. **II.A.1.c** v/). La haute résolution des clichés obtenus par cette technique, nous a également permis de détecter la présence inattendue de petites facettes aux angles vifs sur des structures de faible diamètre, typiquement 60 µm, dans des conditions moyennes de croissance lente ou modérée.

iii/ Formes d'équilibre des grains de neige

La morphologie d'un échantillon de neige fraîche conservé en conditions isothermes à –4°C a été observée par MEB au bout de 0, 1, 5, 14 et 28 jours. Un autre échantillon de la même neige, conservé à –15°C, a été observé après 0 et 34 jours d'évolution. L'étude présentée en Annexe F

(Legagneux et al., 2003) détaille l'évolution d'une neige fraîche en conditions isothermes à –15°C, après 0, 1, 2, 5, 9, 15, 23 et 49 jours d'évolution. On constate, dans ces 3 études, la même tendance à l'arrondissement des structures au cours du temps, comme l'illustre la séquence a, b, c, d, e de la Figure II.36. Les angles s'arrondissent dés les premiers jours d'évolution. L'arrondissement s'étend progressivement à des structures de plus en plus grosses et des joints de grains de plus en plus larges se forment (Figure II.36f). Ce phénomène est plus rapide à –4°C qu'à –15°C car la pression de vapeur saturante et donc les flux de vapeur d'eau, augmentent avec la température. Ainsi, la morphologie des grains est comparable après 5 et 34 jours d'évolution à –4°C et –15°C respectivement. Les grains semblent tendre asymptotiquement vers une forme arrondie, aussi bien à –4°C qu'à –15°C. Ceci n'est pas compatible avec la transition à –10,5°C (Colbeck, 1983b) entre les formes d'équilibre arrondie et facettée. Cette transition a été observée lors de la croissance en laboratoire de cristaux sous faibles gradients de température. Nous suggérons que la faible sursaturation imposée par ces gradients de températures était quand même trop forte pour obtenir des formes d'équilibre. Les formes facettées obtenues correspondraient donc à des formes de croissance lente.

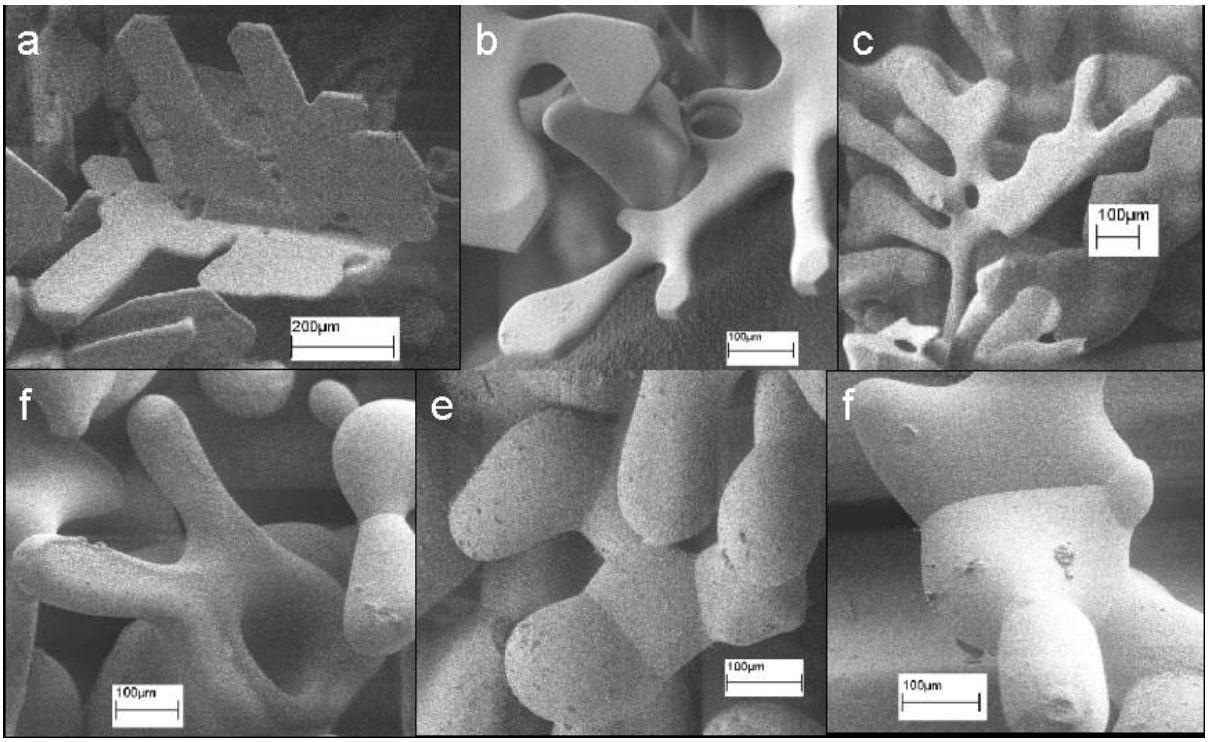


Figure II.36 : *a/, b/, c/, d/, e/ morphologie de grains de neige après, 0, 1, 5, 14 et 28 jours d'évolution isotherme à –4°C respectivement. Les grains grossissent et s'arrondissent. e/ et f/ : Des joints de grains de plus en plus épais se forment.*

Par ailleurs, nous avons encore observé à –4°C et à –15°C, l'apparition de facettes de faible extension sur des structures de petites dimensions (Figure II.37). Nous en avons trouvé dans tous les échantillons. Les angles de ces facettes sont plus prononcés à -15°C qu'à –4°C et leur nombre varie d'une neige à l'autre. C'est particulièrement surprenant car la croissance rapide nécessaire à leur formation ne peut en principe pas s'établir en conditions isothermes. Voici quelques explications qui permettent de justifier leur présence.

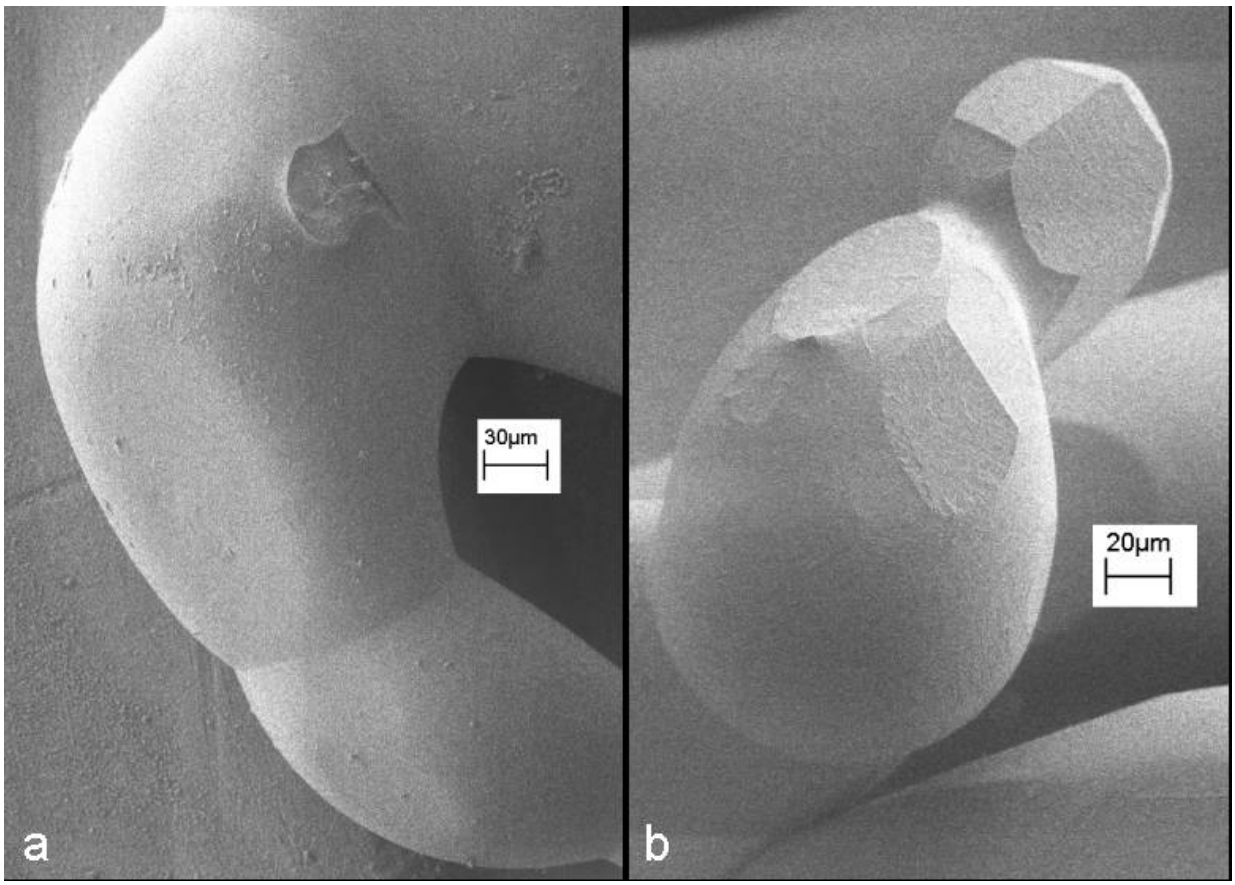


Figure II.37 : *Facettes observées sur des échantillons de neige ayant évolué a/ 28 jours à –4°C et b/ 34 jours à –15°C.*

iv/ La formation de facettes sous faible sursaturation

La neige est un milieu très inhomogène, dont la perméabilité varie au sein d'une même couche (Albert et Shultz, 2002) et dans lequel l'air emprunte des circuits privilégiés (Arons et Colbeck, 1995). Au sein d'une couche où la sursaturation moyenne est faible, il est possible que quelques grains soient exposés à un flux d'air humide suffisamment important pour initier localement une croissance rapide (Colbeck, 1983a) et l'apparition de facettes. Ce mécanisme n'est pas envisageable dans nos boîtes étanches où la ventilation est nulle, mais il peut expliquer localement la croissance rapide de facettes dans une couche de neige naturelle ventilée.

On peut imaginer également qu'une disposition particulièrement favorable de grains chauds puisse augmente suffisamment la sursaturation au voisinage d'un grain plus froid pour dépasser le seuil de croissance facettée. Ce mécanisme est lui aussi vraisemblable dans le manteau neigeux, mais très improbable dans nos expériences de laboratoire où les écarts de température sont extrêmement faibles.

Sous faible sursaturation, la croissance pourrait être initiée au centre des faces par des dislocations, plutôt qu'aux angles par nucléation de marches. Une explication basée sur la croissance à partir de dislocations présente plusieurs avantages. Tout d'abord, à la différence du mécanisme de croissance par nucléation, elle est adaptée aux conditions de faible sursaturation qui ralentissent la

croissance sans l'inhiber complètement. Elle s'applique donc aussi bien en conditions isothermes que dans un environnement naturel. Par ailleurs, la faible densité de dislocations observée dans les flocons de neige (McKnight et Hallett, 1978 ; Mizuno, 1978) explique la faible abondance de ces facettes. En revanche, la raison pour laquelle les faces resteraient planes et les angles vifs reste à éclaircir.

Notre hypothèse favorite repose également sur la présence de dislocations. Nous proposons que la sublimation du grain initiée par une dislocation entraîne l'apparition d'une facette plane. Cette hypothèse est soutenue par les observations suivantes :

- Les facettes se développent dans des conditions de sursaturation moyenne faible, qui n'excluent pas localement la sous-saturation de certaines structures.
- En particulier, elles ont été systématiquement observées sur des structures de petites dimensions, qui ont tendance à se sublimer d'après la loi de Kelvin (I.13).
- Elles se forment occasionnellement, de même que les flocons de neige contiennent occasionnellement une dislocation.
- Il est possible d'expliquer l'aspect facetté comme suit: les dislocations génèrent des marches de sublimation au centre des faces et ces marches se propagent ensuite vers les angles du cristal. Comme la sous-saturation est plus forte vers les angles, les marches se déplacent de plus en plus vite en s'éloignant de la dislocation. En bref, une fois nucléées par la dislocation, les couches se subliment très rapidement, ce qui permet de conserver une surface plane.

Une difficulté subsiste au demeurant, qui réside dans la grande variété des orientations cristallographiques suivant lesquelles les facettes apparaissent dans nos échantillons de neige. Glen et Perutz (1954) soulignent que la plupart des dislocations sont situées dans le plan de base, car il se déforme plus facilement que les autres. Ces observations, cependant, reposent sur l'étude de gros cristaux de glace dans lesquels les contraintes structurales sont importantes. Dans le cas de la neige, les cristaux sont petits et l'effet du noyau glaçogène sur l'apparition des dislocations pourrait se révéler décisif. D'autre travaux, par exemple pour déterminer la distribution d'orientation des dislocations dans les flocons de neige, sont clairement nécessaires pour tester nos hypothèses.

II.B.2/ Texte intégral

II.C/ Conclusions

L'obtention expérimentale de formes d'équilibre est une opération très difficile, car elle nécessite de laisser au cristal le temps d'atteindre cette forme d'équilibre. Nous avons laissé évoluer des échantillons de neige en conditions isothermes très stables pendant 28 jours à –4°C et pendant 49 jours à –15°C. Nos observations par microscopie électronique à balayage ont montré que ces délais sont insuffisants pour atteindre la forme d'équilibre, mais elles nous amènent à remettre en question la transition observée à –10,5°C par Colbeck (1983b, 1986), entre une forme d'équilibre arrondie et une forme d'équilibre facettée, cette dernière étant selon nous une forme de croissance. Les cristaux de neige se forment dans les nuages de la troposphère et évoluent dans le manteau neigeux saisonnier, sous l'action de gradients de température et de gradients de rayon de courbure. Ces conditions sont nettement plus éloignées de conditions d'équilibre que celles qui prévalaient lors de nos expériences d'évolution isotherme en laboratoire. Dans la nature, les cristaux de glace ne sont donc pas en équilibre thermodynamique avec leur environnement et les formes qu'ils adoptent ne sont pas des formes d'équilibre.

Les cristaux de glace naturels sont des formes de croissance, qui résultent de la combinaison de mécanismes de diffusion de vapeur et de processus d'incorporation des molécules dans la structure cristalline. Les théories actuelles décrivent la croissance cristalline de la glace par le mécanisme de nucléation de couches (Frank, 1982 ; Kuroda et Lacmann, 1982 ; Nelson et Knight, 1998). La sursaturation minimale à partir de laquelle ce mécanisme devient efficace est fortement réduite au voisinage du point de fusion, par l'apparition d'une couche désordonnée en surface de la glace, appelée couche quasi-liquide. Nos observations au MEB confirment l'essentiel des prédictions de ces théories : la sublimation génère des cristaux arrondis, la croissance génère des cristaux ronds lorsqu'elle est très lente, des cristaux facettés à angles ronds lorsqu'elle est lente, des cristaux facettés à angles vifs lorsqu'elle est rapide et des cristaux facettés, striés et creux lorsqu'elle est très rapide. La haute résolution du MEB a également révélé l'apparition de facettes planes avec des angles vifs ou arrondis, dans des conditions moyennes de croissance lente ou très lente. Un processus de sublimation, initiée localement par des dislocations, est une explication plausible à la formation de telles structures.

La diffusion de vapeur et les mécanisme de surface affectent la morphologie des cristaux de neige en contrôlant leur croissance. Les flux de vapeur responsables du métamorphisme au sein du manteau neigeux dépendent donc également de ces processus physiques. Par conséquent, il faut les inclure dans notre étude, pour modéliser l'évolution de la surface spécifique du manteau neigeux sous l'effet du métamorphisme. Les phénomènes de diffusion en phase vapeur sont bien compris et peuvent être quantifiés. C'est nettement moins évident pour les mécanismes de surface, compte tenu de notre connaissance encore très limitée des propriétés de la surface de la glace. Puisqu'une description locale

détaillée de ces mécanismes n'est pas accessible avec certitude, nous utiliserons le raccourci habituel qui consiste à les prendre en compte de façon globale par le coefficient de condensation α.

Notre compréhension du métamorphisme est maintenant suffisante pour essayer de reproduire les évolutions de surface spécifique observées dans la nature. La multiplicité des paramètres météorologiques et la complexité des processus à intégrer dans un modèle physique de manteau neigeux nous ont conduit à restreindre notre champ d'investigation. L'effet du vent est important, mais il mélange des effets mécaniques (frittage, fractionnement) à des effets thermodynamiques (ventilation, sublimation), il est différent pour une neige fraîche et pour une neige dense et il est difficile à étudier sur le plan expérimental. Le gradient de température est un paramètre clé, mais il s'ajoute aux effets du gradient de rayon de courbure et nécessite un dispositif expérimental élaboré. En revanche, l'effet du gradient de rayon de courbure peut être étudié séparément, en conditions isothermes, en isolant l'échantillon de neige de toutes les perturbations extérieures, thermiques, radiatives, mécaniques, etc… L'expérimentation en conditions isothermes est facile à réaliser et nous avons déjà suivi les transformations morphologiques des cristaux de neige à température constante. Dans le chapitre III, nous allons donc focaliser notre attention sur l'évolution de la surface spécifique de la neige sous l'effet du métamorphisme d'isothermie.

Chapitre III

Evolution de la surface spécifique en conditions isothermes

Dans ce chapitre, nous étudions l'évolution de la surface spécifique de la neige en conditions isothermes. La surface spécifique d'échantillons de neige conservés en conditions isothermes a été mesurée à intervalles réguliers. Nous cherchons à reproduire quantitativement cette évolution à l'aide d'un modèle physique de métamorphisme isotherme, basé sur des variables mesurables. Pour cela, nous considérons que le manteau neigeux est un mélange diphasique de glace et d'air, dont l'évolution va être gouvernée par la minimisation de l'énergie de l'interface entre ces 2 phases. Cela revient à minimiser la surface spécifique de la neige.

De nombreuses théories ont été développées pour décrire l'évolution des mélanges diphasiques. Parmi celles-ci, on compte la théorie LSW qui décrit le phénomène appelé « Mûrissement d'Ostwald ». Le métamorphisme isotherme de la neige sèche est un phénomène apparenté au mûrissement d'Ostwald. La section bibliographique **III.A/**, présente le cadre théorique du mûrissement d'Ostwald. Nous l'utiliserons dans la section **III.B/** pour interpréter nos observations expérimentales. Le modèle de métamorphisme de neige sèche que nous avons élaboré pour simuler l'évolution de la surface spécifique en conditions isothermes, est également basé sur les équations physiques du mûrissement d'Ostwald. Il est présenté dans la section **III.C/**.

III.A/ Le mûrissement d'Ostwald

Deux composés mélangés ensemble ne peuvent généralement pas coexister dans n'importe quelles proportions. Par exemple, une solution aqueuse de sel, Na-Cl, peut contenir une concentration maximale de sel. Au delà, le sel cristallise pour maintenir la concentration au seuil de saturation. Lorsqu'une solution liquide est sursaturée, des particules solides précipitent par germination homogène ou hétérogène. Elles croissent peu à peu en appauvrissant la solution jusqu'à atteindre le seuil de saturation. Le mûrissement d'Ostwald concerne l'évolution de la distribution de taille des particules solides une fois le seuil de saturation atteint. Ce phénomène doit son nom au chimiste allemand W. Ostwald qui l'a décrit pour la première fois en 1901. Il a observé la disparition progressive des petits grains et l'augmentation de taille des gros grains au cours du temps. En 1961, Lifshitz et Slyosov d'une

part et Wagner d'autre part, proposent indépendamment deux descriptions théoriques très voisines de ce problème. La théorie correspondante est baptisée théorie LSW.

III.A.1/ La théorie LSW

III.A.1.a/ Les hypothèses

La schématisation du problème de mûrissement d'Ostwald par Lifshitz, Slyozov et Wagner est décrite ci-dessous.

i/ Equilibre de dissolution

L'équilibre de dissolution est supposé atteint à l'échelle du système et aucun ajout de matière n'est effectué en cours d'évolution, de telle sorte que le volume total des particules solides est constant. Si la solution était sous-saturée, les particules solides se dissoudraient jusqu'à atteindre le seuil de saturation. Inversement, dans le cas d'une solution sursaturée, de nouvelles particules germeraient et les particules existantes grossiraient pour appauvrir la phase liquide en soluté.

Les auteurs postulent également que l'équilibre de dissolution est établi à l'échelle d'une particule et que la température du système est uniforme. Pour simplifier le problème, ils font l'hypothèse supplémentaire que les grains sont sphériques, de sorte que la concentration de la phase liquide est uniforme autour de chaque particule. Lifshitz et Slyosov supposent que la concentration de la phase liquide à la surface d'une particule dépend uniquement du rayon de courbure de l'interface particule-liquide, conformément à la loi de Kelvin (Equation I.13). Wagner propose que des mécanismes particuliers d'incorporation des molécules en surface des particules, comme des réactions chimiques, peuvent également influencer la cinétique du processus de croissance et donc la concentration de la solution.

ii/ Transport par diffusion en phase liquide

La pression de vapeur en équilibre avec un grain de glace sphérique dépend de son rayon de courbure d'après la loi de Kelvin (cf. **I.B.1.b**, équation I.13). De la même façon, la concentration à l'équilibre en surface d'une particule sont dépend de son rayon. Les différentes concentrations au voisinage de différentes particules du système génèrent des gradients de concentration au sein de la phase liquide. Des molécules diffusent donc en phase liquide pour rétablir l'uniformité des concentrations. Les flux sont orientés des zones de forte concentration, au voisinage des petites particules, vers les zones de faible concentration, au voisinage des grosses particules. Bilan : les petites particules se dissolvent et les grosses particules grossissent. Par contre, les particules de taille intermédiaire dont la concentration d'équilibre est proche de la concentration moyenne dans la solution n'évoluent pas.

Dans leur calcul, les auteurs supposent que les particules ne perturbent pas le champ de diffusion autour des autres particules, de sorte que ce champ de diffusion est parfaitement sphérique. Ceci revient à supposer que la distance l entre deux particules est grande par rapport à leur rayon de courbure R_c, ou encore que la fraction volumique de solide, Φ_s est faible. Pour fixer les idées sur cette

notion de fraction volumique « faible », considérons que la condition de non-interférence est vérifiée si l >10 R_c. Imaginons que les particules soient réparties idéalement dans la solution pour maximiser l'espace interstitiel suivant une disposition périodique correspondant à la figure III.1. Dans ce cas, chaque particule occupe un volume égal à $V_p = \frac{4}{3}\pi R_c^3$ et dispose d'un espace égal à l^3. La densité maximum acceptable avec la condition l>10 R_c vaut alors $d_{max} \approx 0{,}005$. Cette hypothèse, essentielle, a l'avantage de simplifier les calculs, mais elle restreint considérablement le domaine de validité de cette théorie au cas où la fraction volumique des particules solides est faible.

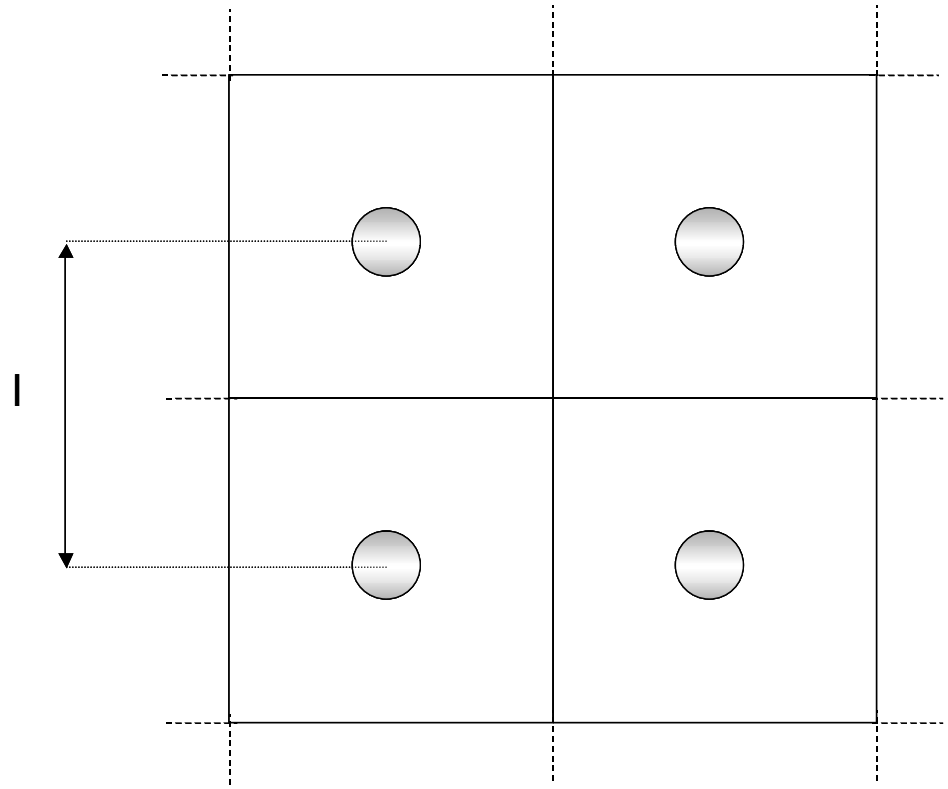


Figure III.1 : *Agencement régulier de particules sphériques distantes d'une longueur l utilisé pour estimer la densité maximum pour la validité de la théorie LSW.*

III.A.1.b/ Quelques commentaires

i/ La force motrice de l'évolution

Aussi bien pour Lifshitz et Slyosov que pour Wagner, le moteur de l'évolution est l'énergie de surface. La fraction volumique de solide étant fixée (approximativement, cf. ii/) par l'équilibre de dissolution, le système va essayer de minimiser son enthalpie libre en minimisant l'interface solide-liquide. Nous pouvons montrer très simplement que deux particules sphériques de masse totale m développent une surface plus importante qu'une particule sphérique unique de masse m. Soient S, R et ρ la surface, le rayon et la masse volumique des particules :

$$S_{grosse} = 4\,\pi R_{grosse}^2 = 4\,\pi \left(\frac{3}{4\pi} \frac{m}{\rho} \right)^{\frac{2}{3}} \qquad \text{(III.1)}$$

$$S_{petites} = 2 \times 4\ \pi R_{petites}^2 = 8\ \pi \left(\frac{3}{4\pi} \frac{m}{2\ \rho} \right)^{\frac{2}{3}} \qquad \text{(III.2)}$$

En combinant ces deux équations, on trouve un rapport $2^{1/3}$ entre la surface totale des petites particules et celle de la grosse particule. Il est donc moins coûteux en termes d'énergie de surface d'avoir une seule grosse particule que deux petites, conformément à l'équation de Kelvin.

La différence entre l'approche de Lifshitz et Slyosov et celle de Wagner réside dans le facteur limitant de l'évolution. Pour Lifshitz et Slyosov, la distribution de particules évolue au rythme de la diffusion du soluté des petites particules vers les grosses particules : la diffusion est le processus limitant. Pour Wagner, la diffusion est en compétition avec les mécanismes d'incorporation du soluté dans les particules solides. La distribution évolue alors au rythme du plus lent des deux mécanismes. Si les phénomènes de surface sont plus lents, le mûrissement d'Ostwald est contrôlé par la cinétique des mécanismes d'incorporation des molécules en surface ou, plus simplement, par la cinétique de surface.

ii/ La concentration de la solution liquide

La concentration moyenne en phase liquide, loin des particules, est fixée par l'équilibre de dissolution. Comme le rayon moyen des particules augmente au cours du temps, cette concentration ne peut pas être rigoureusement constante, sans quoi elle finirait par devenir trop élevée par rapport à la concentration d'équilibre de la majorité des particules. Par conséquent, la concentration moyenne évolue au cours du temps pour s'adapter au rayon de courbure moyen des particules. L'évolution de la concentration de la phase liquide doit être extrêmement faible, car elle est due à la loi de Kelvin (cf. équation I.13). Nous avons déjà rencontré une situation similaire dans la section **I.B.1.b** ii/, où nous avons vu que la température de la neige humide n'est pas rigoureusement égale à 0°C, car le point de fusion dépend très légèrement du rayon de courbure du grain.

III.A.1.c/ Les prédictions de la théorie LSW

Les calculs effectués pour établir le taux de croissance d'une particule seront détaillés dans la section **III.C.1**, dans le cas particulier du métamorphisme de la neige. Nous présentons ici uniquement les conclusions générales de la théorie LSW.

L'état du système (particules solides + solution) est caractérisé à un instant donné par la taille des particules, par leur forme et par leur position. Comme les particules sont supposées sphériques et sans interactions, il suffit de connaître la distribution de taille des particules, c'est-à-dire la fonction qui donne le nombre de particules en fonction du rayon de courbure. Pour des particules sphériques, cette distribution peut être exprimée de façon équivalente par la distribution de rayon de courbure (DRC), qui représente le pourcentage de la surface totale dont le rayon de courbure est égal à R_c en fonction de R_c (Figure III.2). La théorie LSW prédit que la DRC va évoluer progressivement vers une forme d'équilibre quasi-stationnaire, DRC_{eq}, qu'elle va conserver ensuite pendant tout le reste de l'évolution (Figure III.3). C'est bien la forme de la DRC qui est constante et non pas la DRC, car le système continue d'évoluer tant qu'il n'est pas réduit à une particule sphérique unique. Le rayon moyen R_{moy} de la distribution

continue donc d'augmenter, mais pour un rayon R_c donné, le rapport $\frac{DRC(R_c)}{DRC(R_{moy})}$, appelé DRC normalisée, est une fonction constante de R_c/R_{moy}.

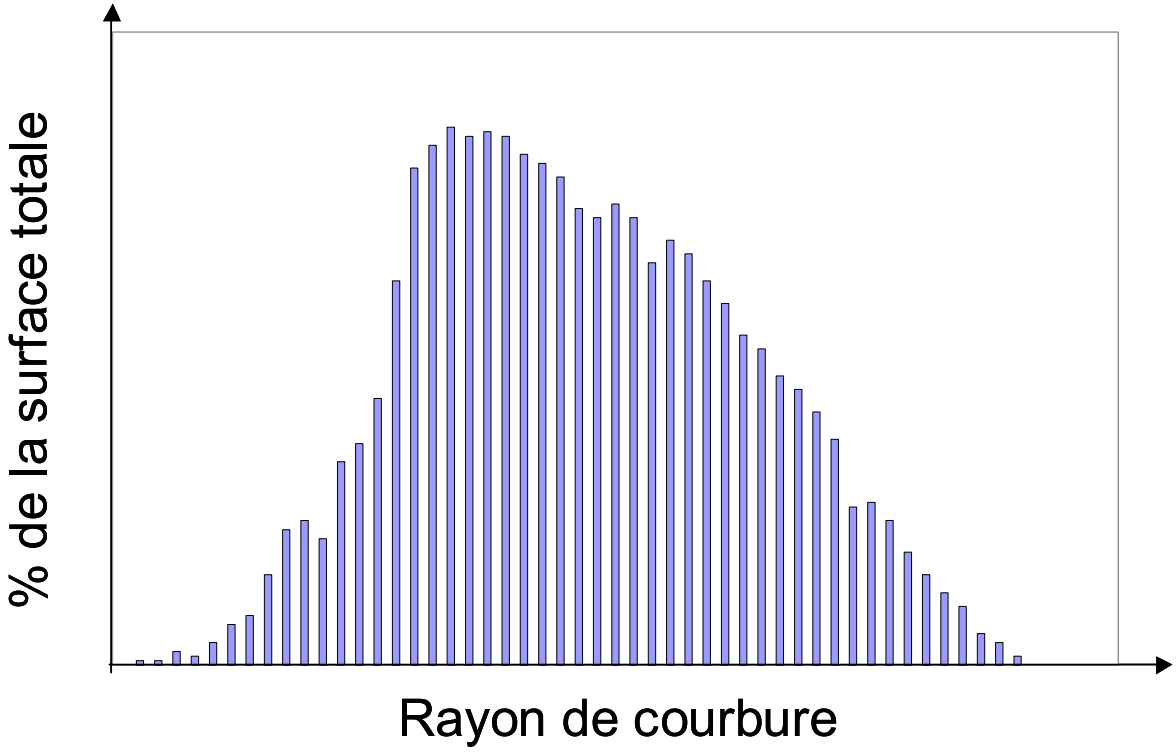


Figure III.2 : *Exemple fictif de DRC. La proportion de la surface totale du système dont le rayon de courbure est R_c est tracée en fonction de R_c.*

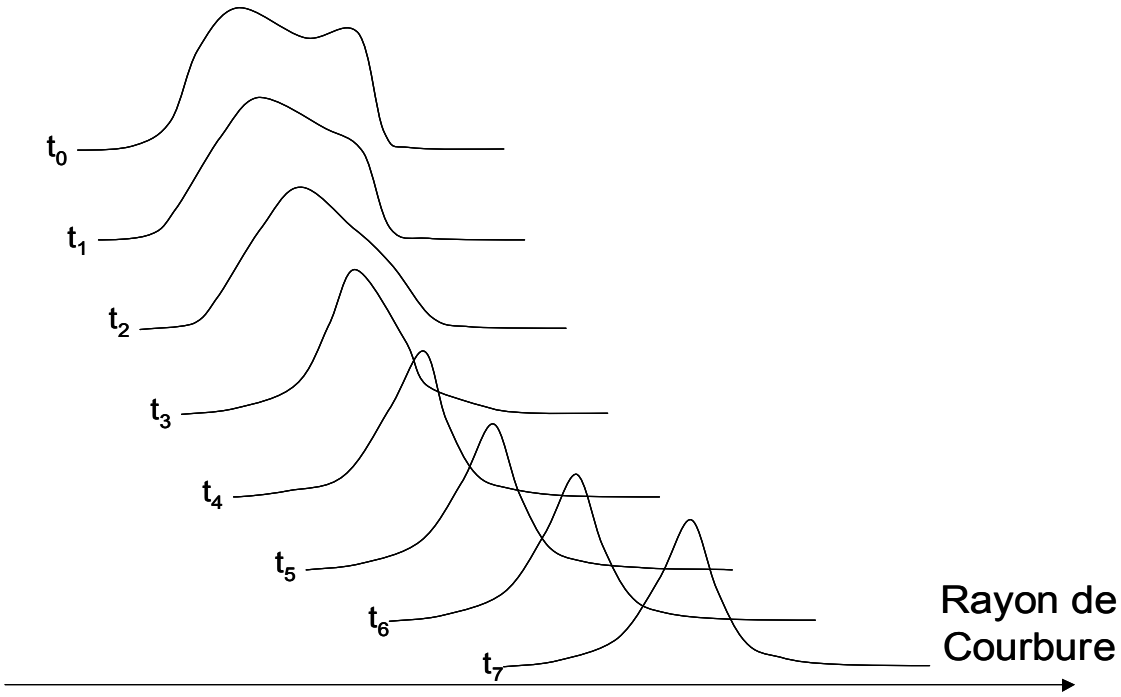


Figure III.3 : *Evolution fictive d'une DRC normalisée. Le régime transitoire dure de t_0 jusqu'à t_5 où la DRC atteint la DRC d'équilibre. La forme de la DRC normalisée est ensuite invariante dans le régime quasi-stationnaire, à partir de t_5.*

On appelle « régime transitoire » l'évolution du système depuis la DRC initiale jusqu'à la DRC_{eq}. Il n'existe pas de solution totalement analytique au problème de mûrissement d'Ostwald pendant le régime transitoire, car cette évolution dépend de la forme exacte de la DRC. En revanche, la théorie LSW propose un traitement mathématique de la seconde étape de l'évolution où la forme de la DRC est invariante, le régime quasi-stationnaire. Ses auteurs montrent qu'une loi de puissance très simple permet de décrire l'évolution du rayon de courbure moyen, R_{moy}, en fonction du temps :

$$R_{moy}^{n} - R_{moy\,0}^{n} = K\,t \qquad \text{(III.3)}$$

où R_{moy0} est le rayon de courbure moyen pour t=0, K est le taux de croissance et n est l'exposant de croissance. K est une constante. Au cours du régime stationnaire, les expressions de K et n peuvent être déterminées de façon analytique, ce qui renforce l'intérêt prédictif de cette théorie.

Ces conclusions sont générales et peuvent être précisées davantage lorsque l'étape limitante, la diffusion ou la cinétique de surface, est connue. Lorsque la diffusion est limitante (hypothèse de Lifshitz et Slyosov), l'exposant de croissance est égal à 3 et la DRC_{eq} ne contient aucune particule de rayon supérieur à 1,5 R_{moy}. Lorsque la cinétique de surface est limitante (hypothèse de Wagner), n=2 et la DRC_{eq} ne contient pas de particule de rayon supérieur à 2 R_{moy}. Cette dernière affirmation est valable avec le mécanisme de surface retenu par Wagner et un mécanisme différent fournirait un profil de DRC_{eq} et un exposant de croissance différents. Cette restriction n'est pas la plus limitante compte tenu des hypothèses de base de la théorie LSW et de nombreux travaux ont été entrepris pour étendre son domaine de validité à des situations plus réalistes.

III.A.2/ Extensions à la théorie LSW

III.A.2.a/ Fraction volumique de solide non nulle

La limitation la plus importante à la théorie LSW réside dans la condition de non-interaction des particules qui impose des fractions volumiques de solide, ϕ_s, très faibles. Or cette théorie est généralement destinée à des systèmes où ϕ_s est importante. Cabane et al. (2001) ont ainsi étudié le mûrissement d'Ostwald du quartz dans une solution aqueuse de silice pour ϕ_s comprise entre 41 et 74%. Snyder, Alkemper et Voorhees (1999, 2000, 2001) décrivent l'évolution de particules d'étain dans des solutions liquides d'un mélange plomb-étain, avec ϕ_s comprise entre 5 et 80%. Raymond et Tusima (1979) ont proposé un traitement très proche de la théorie LSW pour expliquer le grossissement des grains de glace dans une neige saturée d'eau, pour des fractions volumiques de glace proches de 50%.

Cette difficulté a été perçue très rapidement et plusieurs études ont cherché à décrire l'évolution de systèmes à forte fraction volumique de solide. Plusieurs approches sont alors possibles. Certaines théories tentent de résoudre de façon approchée le problème de la diffusion à n corps, pour calculer le taux de croissance d'une particule de rayon R_c qui interagit par diffusion avec n-1 autres particules de rayons R_{ci} (Marder, 1987 ; Akaiwa et Voorhees, 1994). D'autres proposent une configuration moyenne pour le champ de diffusion, en essayant de tenir compte de l'interaction entre les particules : ce sont les

théories en champ moyen (Brailsford et Wynblatt, 1979 ; Marqusee et Ross, 1984 ; Stevens et Davies, 2002). Le taux de croissance est ensuite déduit de ce champ de diffusion censé représenter les propriétés moyennes du milieu. Souvent, des simulations numériques sont nécessaires pour prédire l'évolution de la DRC.

Ces études ne remettent pas fondamentalement en cause les conclusions de la théorie LSW. Ainsi, l'existence d'un régime quasi-stationnaire dans lequel la forme de la DRC est invariante est confirmée. En revanche, la forme de la DRC_{eq} dépend de ϕ_s et elle s'élargit quand ϕ_s augmente. Ensuite, l'augmentation du rayon de courbure moyen au cours du temps est toujours décrite par l'équation III.3 et la valeur de l'exposant de croissance « n » n'est pas modifiée par ϕ_s. En revanche, le taux de croissance K devient une fonction de ϕ_s et il est systématiquement plus élevé que le taux de croissance prédit par la théorie LSW. Cette différence s'explique de la façon suivante : lorsque la densité augmente, la distance à parcourir par les molécules pour aller d'une petite particule vers une grosse particule diminue et le temps nécessaire décroît en proportion. La différence dépend du modèle théorique considéré, mais l'écart peut atteindre un ordre de grandeur (Marder, 1987).

III.A.2.b/ Régime non transitoire

Jusqu'à récemment, la plupart des résultats étaient interprétés dans le cadre de la théorie LSW, moyennant certains ajustements pour tenir compte de $\phi_s \neq 0$, mais en considérant le régime quasi-stationnaire établi. C'est en effet la seule façon de prédire analytiquement l'évolution du rayon de courbure moyen et du profil de la DRC. Cependant, plusieurs études ont montré que la durée du régime transitoire pouvait être suffisamment longue pour que le régime quasi-stationnaire ne soit pas atteint pendant la durée de l'expérience. Cette hypothèse a été avancée par Cabane, et al. (2001) pour expliquer des valeurs élevées, comprises entre 5 et 7, de l'exposant de croissance mesuré pour le mûrissement d'Ostwald du quartz dans une solution aqueuse de silice. Si l'équation III.3 reproduit correctement leurs résultats, il n'est cette fois plus possible de prédire analytiquement les valeurs de n et K. Dans le cas de particules de plomb dans une solution plomb-étain, Alkemper et al. (1999) et Snyder et al. (2000, 2001) ont démontré que le régime quasi stationnaire n'était pas atteint malgré l'augmentation du rayon de courbure moyen d'un facteur 3. Ils ont souligné une différence importante entre leurs taux de croissance expérimentaux et les prévisions de théories dans lesquelles le régime quasi-stationnaire est supposé atteint. En revanche, ils ont très bien reproduit ces résultats expérimentaux à l'aide d'un modèle de mûrissement d'Ostwald en régime transitoire. Leur expérience suggère que le régime transitoire est d'autant plus long que la fraction volumique de solide est importante.

Ces résultats suggèrent clairement que dans un cas réel, l'ensemble du processus de mûrissement peut se dérouler en régime transitoire. Un traitement en régime quasi-stationnaire est donc inadéquat car il ne tient pas compte du profil exact de la DRC. Il n'existe malheureusement pas de traitement analytique du mûrissement d'Ostwald en régime transitoire et des simulations numériques sont alors nécessaires pour prédire l'évolution de la DRC.

III.A.2.c/ Divers

Une extension de la théorie LSW, extrêmement importante pour ce travail, concerne son application au grossissement de particules solides ou liquides dans un environnement gazeux. Readey et Readey (1987) a assimilé le grossissement des grains de dioxyde de titane par diffusion de tétrachlorure de titane en phase vapeur à du mûrissement d'Ostwald. Les processus physiques sont exactement les mêmes, mais la diffusion s'effectue cette fois en phase gaz et non pas en phase liquide. Les mêmes précautions doivent être prises lorsque ϕ_s devient important, pour tenir compte des interactions entre les particules.

Le champ de diffusion pour une DRC donnée dépend de la disposition des particules. Si les particules sont regroupées par agglomérats, leurs interactions seront plus fortes que si elles sont réparties uniformément et leur évolution sera plus rapide. Cet effet de corrélation spatiale a été étudié notamment par Akaiwa et Voorhees (1994) et Snyder et al. (2000) au moyen de simulations numériques complexes. Ils concluent que l'exposant de croissance et la forme de la DRC ne dépendent pas de l'arrangement spatial exact des particules, mais que le taux de croissance K peut être légèrement modifié. Ils montrent que la disposition des particules tend elle aussi vers une configuration quasi-stationnaire.

Enfin, l'effet de particules non sphériques sur le processus de mûrissement d'Ostwald a été discuté par De Hoff (1984, 1991) qui conclut que l'exposant de croissance, n, n'est pas modifié.

Le mûrissement d'Ostwald est un phénomène voisin du métamorphisme de la neige, sèche ou humide. La neige est un milieu diphasique dont la morphologie évolue, en conditions isothermes, pour minimiser son énergie de surface. Le transport de matière entre les grains s'effectue par diffusion des molécules d'eau dans l'air. Il est tentant d'exploiter le formalisme existant pour tenter de prédire l'évolution de la surface spécifique en conditions isothermes. Cependant, des difficultés sont prévisibles compte tenu de la densité relativement forte de la neige. La fraction volumique de solide est importante, entre 1 et 50%, en regard de la valeur maximale estimée en **III.A.1.a** ii/ et le champ de diffusion est nécessairement perturbé par les contacts entre les grains. Ceux-ci ne sont pas sphériques et distincts mais forment un squelette de glace continu. Si les processus physiques en jeu sont donc très voisins de ceux décrits par Lifshitz, Slyozov et Wagner, la géométrie du matériau neige risque de compliquer l'étude. Nous allons voir maintenant que les théories du mûrissement d'Ostwald apportent un éclairage intéressant sur nos résultats expérimentaux.

III.B/ Résultats et interprétation : Article 5

"Grain growth theories and the isothermal evolution of the specific surface area of snow"

Des observations préliminaires ont été présentées par Legagneux et al. (2003), dans un article dont le texte est présenté en Annexe F. Ces observations sont reprises, précisées et complétées dans

l'article 4. La section **III.B.1/** est un résumé étendu de l'article 5, lui-même présenté dans son intégralité dans la section **III.B.2/**.

III.B.1/ Résumé étendu

L'objectif de cet article est tout d'abord de présenter les résultats de 9 expériences d'évolution isotherme de la surface spécifique (SS). Nous cherchons ensuite à interpréter la décroissance de la SS observée à l'aide de théories développées pour expliquer la croissance des grains dans les matériaux, dont les théories du mûrissement d'Ostwald.

i/ Techniques expérimentales

Neuf échantillons de neiges fraîches ont été prélevés sur le terrain et leur évolution a été étudiée en conditions isothermes. Leurs caractéristiques sont consignées dans la Table 1. Nous avons essayé de prélever des neiges de différents types et différentes surfaces spécifiques initiales. Sept échantillons ont été conservés à –15°C pour pouvoir assurer une certaine représentativité statistique de nos résultats, mais deux échantillons ont été conservés l'un à –4°C et l'autre à –10°C pour avoir une idée de l'influence de la température. En raison de la lenteur de l'évolution en conditions isothermes et du petit nombre d'expériences que nous pouvions réaliser de front, nous n'avons pas pu réaliser d'autres mesures pour compléter ces observations. Deux méthodes ont été appliquées pour suivre l'évolution de la surface spécifique.

Table 1 : Propriétés des échantillons de neige.

Echantillon No.	Date et lieu d'échantillonnage	Type de neige	temp. °C ch. froide	Densité de la neige
1	11/07/02 Chamrousse	Aiguilles givrées, colonnes et dendrites	-15	0.1
2	01/29/03 Col de Porte	Neige roulée, gros cristaux dendritiques givrés, aiguilles	-15	0.05
3	03/06/03 Bachat-Bouloud	Neige roulée fine et quelques dendrites	-15	0.1
4	04/02/03 Bachat-Bouloud	Neige roulée à gros grains, Diamètre 3 à 6 mm	-15	0.15
5	01/16/02 Col de Porte	Plaquettes, aiguilles, colonnes, dendrites, boutons de manchette	-15	0.075
6	02/06/02 Chamrousse	Petits prismes, colonnes, plaquettes, empilements de plaquettes, combinaisons variées à angles vifs	-15	0.12
7	02/06/02 Chamrousse	Idem 6	-4	0.12
8	02/21/02 Col de Porte	Neige roulée	-15	0.14
9	02/21/02 Col de Porte	Dendrites, aiguilles, colonnes, plaquettes	-10	0.18

Les couches de neige numérotées 5, 6, 7 et 9 ont été échantillonnées chacune dans dix boîtes étanches en mousse isolante, transportées en chambre froide suivant la méthode détaillée dans la section **II.B.1/** i/. Une boîte différente est alors échantillonnée à intervalles de temps réguliers pour mesurer la surface spécifique de la neige suivant la technique d'adsorption de méthane décrite dans la section **I.A.3.a/**. Cette démarche requiert des couches de neige suffisamment épaisses et homogènes, pour que la surface spécifique de la neige et son évolution au cours du temps soient identiques dans les différentes boîtes. On les considèrera identiques si les écarts restent inférieures à la sensibilité de la technique de mesure par adsorption de méthane, 6%.

Une autre procédure a été appliquée pour les 5 autres évolutions isothermes. Un échantillon unique a été prélevé directement dans un container étanche de 100 mL en acier inoxydable utilisé pour effectuer les mesures de surface spécifique. La mesure de surface spécifique par adsorption de méthane est non destructive, ce qui permet d'observer rigoureusement le même échantillon tout au long de l'évolution isotherme. Ceci évite à la fois les problèmes liés aux chutes de neige peu abondantes ou ventées, pour lesquelles il est impossible de remplir 10 boîtes de 1L avec une neige bien homogène. En revanche, l'isolation thermique est moins bonne pour la neige contenue dans les containers en inox, car la forte conductivité de l'inox ne permet pas de lisser efficacement les fluctuations de températures des chambres froides. Ces fluctuations sont cependant très lentes et très faibles, ±0.3°C et nous n'avons pas observé de différence de comportement entre les deux méthodes pour la décroissance de la surface spécifique.

ii/ Evolution temporelle de la surface spécifique

Dans tous les cas, la surface spécifique décroît au cours du temps. Cette décroissance est de plus en plus lente et toutes les courbes sont très bien modélisées par une fonction logarithmique du temps :

$$SS = B - A\,Ln\left(t + \Delta t\right) \qquad \text{(III.4)}$$

où A, B et Δt sont des paramètres ajustables. La Figure III.4 représente les points expérimentaux et le fit logarithmique dans le cas particulier de l'échantillon n°8, pour lequel l'expérience a été prolongée jusqu'à 2952 heures (4 mois). A et B ont la dimension d'une surface spécifique et Δt celle d'un temps, mais leur signification physique exacte n'est pas évidente. La signification de Δt est particulièrement floue, mais il est généralement voisin de 1, de sorte que B est voisin de la surface spécifique de la neige fraîche. La dérivée temporelle de l'équation (1) vaut :

$$\frac{d\,SS}{d\,t} = -\frac{A}{t + \Delta t} \qquad \text{(III.5)}$$

et A peut donc être relié directement au taux de décroissance de la surface spécifique.

Une relation linéaire a été trouvée entre les paramètres A et B (Figure III.5) à partir des sept résultats obtenus à –15°C :

$$A = 0{,}1242\,B - 19{,}752 \qquad \text{(III.6)}$$

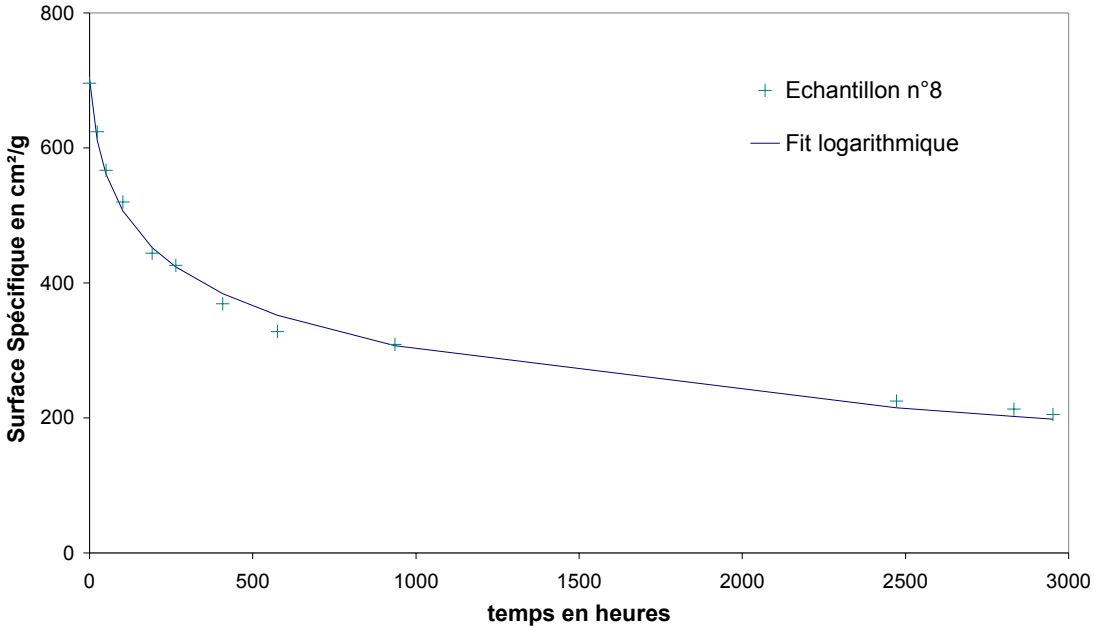


Figure III.4 : *Décroissance de la surface spécifique de l'échantillon n°8 au cours d'une expérience d'évolution isotherme à –15°C. La décroissance peut être modélisée par une fonction logarithmique de la forme SS = B – A ln(t+Δt).*

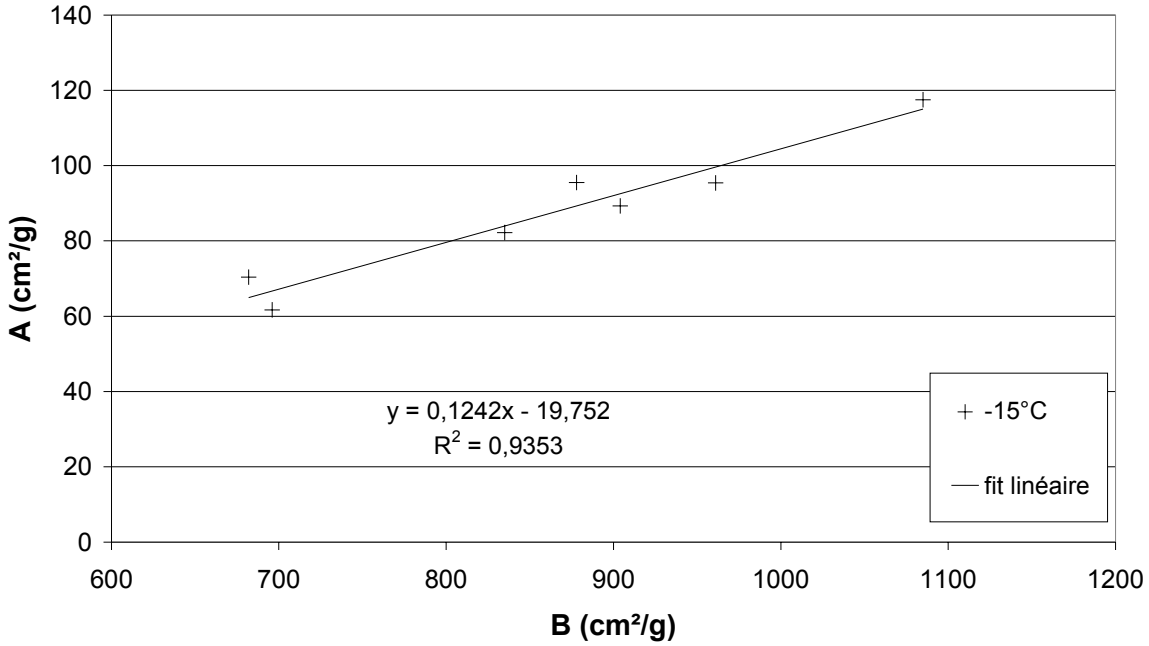


Figure III.5 : *Relation linéaire obtenue entre les paramètres A et B de l'équation III.4, à partir de 7 expériences isothermes à –15°C.*

Le coefficient de corrélation est très bon, R^2=0,94 et il semble donc très peu probable que l'alignement soit fortuit. En outre, différents types de neiges ont été utilisés, de la neige roulée (Figure III.6), de la neige dendritique et des mélanges de différents types de cristaux, pour des densités comprises entre 0,05 et 0,18, ce qui confère une certaine généralité à cette loi.

Le paramètre Δt, d'importance secondaire, est destiné essentiellement à affiner l'accord entre l'expérience et le fit logarithmique. Fixer $\Delta t=1$ revient à assimiler B à la valeur de la surface spécifique initiale pour t=0. Cette valeur peut être déterminée expérimentalement par la technique d'adsorption de méthane à 77K et on peut en déduire A à partir de la relation linéaire empirique III.6. Concrètement, cela signifie qu'il serait possible de prédire l'évolution de la surface spécifique de la neige à –15°C à partir de nos résultats expérimentaux. Cette possibilité doit encore être confirmée par d'autres mesures et sa validité est limitée pour l'instant à –15°C, mais ce résultat est encourageant.

La loi empirique III.5 est clairement limitée à des temps d'évolution courts, puisqu'elle prédit une surface spécifique négative aux temps d'évolution très longs, c'est à dire après 5 à 10 ans d'après nos données. Cette restriction n'est pas véritablement gênante pour un manteau neigeux saisonnier, mais elle souligne le manque de signification physique de l'équation logarithmique et de ses paramètres A, B et Δt. En outre, ces résultats sont empiriques et d'autres expériences sont nécessaires pour prédire l'évolution de la surface spécifique dans des conditions de température différentes. Pour donner un support théorique à ces observations et éventuellement élargir leur validité et leur caractère prédictif, nous nous sommes appuyés sur les théories qui décrivent la croissance des grains dans les matériaux.

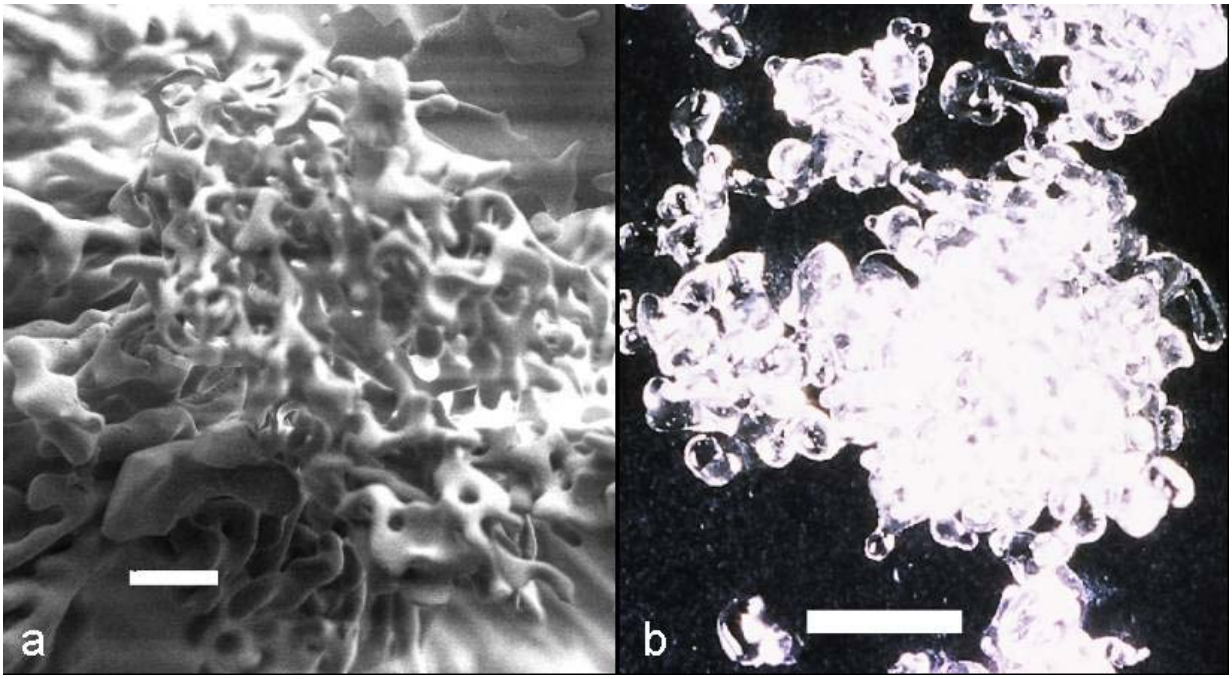


Figure III.6 : *Photographies de neige roulée obtenues a/ par microscopie électronique (barre d'échelle :100μm) et b/ par microscopie optique (barre d'échelle :1mm).*

iii/ Approche théorique

De nombreuses théories ont été élaborées pour expliquer le mécanisme de grossissement des grains dans les matériaux cristallins, qu'ils soient denses (Burke et Turnbull, 1938 ; Hillert, 1965 ; Louat, 1974 ; Anderson et al., 1984 ; Srolovitz et al., 1984 ; Atkinson, 1988) ou poreux (Lifshitz et Slyosov, 1961 ; Wagner, 1961 ; Greskovitch et Lay, 1971 ; Lange et Kellett ; 1989). Brièvement, ces théories expliquent que la taille des grains augmente pour minimiser l'énergie de surface du système. Elles

prédisent toutes que le rayon de courbure moyen évolue suivant la loi de puissance III.3 et se distinguent par la valeur de l'exposant de croissance, n qui dépend du détail de la théorie.

Nous avons donc tenté de rapprocher nos observations de cette loi très générale. Pour comparer nos résultats expérimentaux sur l'évolution de la surface spécifique à cette loi théorique d'évolution du rayon de courbure, nous avons assimilé la neige à une distribution de sphères de tailles variables. Cette approximation permet de réécrire l'équation III.3 grâce à l'équation I.1 qui donne la surface spécifique SS d'un grain sphérique. Cette nouvelle formulation de l'équation (III.3) est:

$$SS = SS_0 \left(\frac{\tau}{t + \tau} \right)^{\frac{1}{n}} \qquad \text{(III.7)}$$

où n est l'exposant de croissance de la loi III.3, SS_0 est la surface spécifique à la date t=0 et τ est un paramètre qui dépend de n, K et SS_0.

Cette équation a un sens aussi bien aux temps d'évolution courts, où elle tend vers la surface spécifique initiale, qu'aux temps d'évolution longs, où la surface spécifique tend vers 0. Elle a, de plus, une base théorique qui permet d'en déterminer les différents paramètres. Enfin, elle reproduit nos résultats expérimentaux de façon plus satisfaisante que la loi logarithmique, comme le montre la Figure III.7 dans le cas particulier de la neige roulée (échantillon n°8). Le coefficient de corrélation vaut, dans ce cas particulier, 0,9973 avec la loi de puissance III.7 contre 0,9948 avec le fit logarithmique III.4. Nous avons alors démontré que l'équation III.7 peut être localement approchée par l'équation logarithmique III.4, les paramètres A et B s'exprimant alors en fonction de SS_0, n et τ. Ces calculs confirment la signification douteuse des paramètres A et B et montrent également que l'équation qui les relie n'est qu'approximativement linéaire.

Les théories de croissance des grains dans les matériaux offrent donc, *a priori,* une possibilité intéressante de prédire l'évolution de la surface spécifique en conditions isothermes, mais il faut pour cela déterminer la valeur des paramètres n et τ.

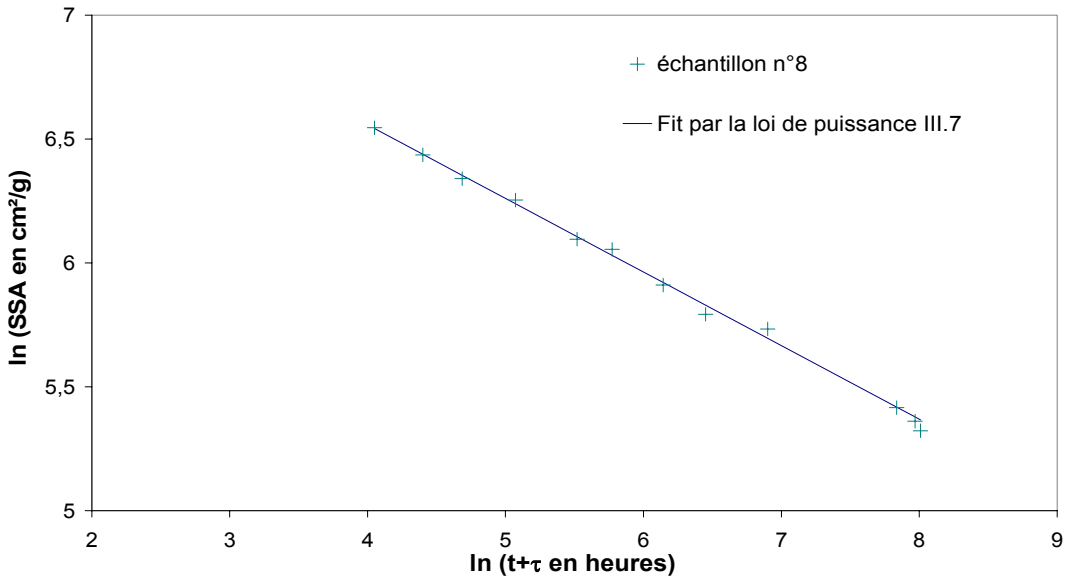


Figure III.7 : *Décroissance de la surface spécifique de l'échantillon n°8 au cours d'une expérience d'évolution isotherme à –15°C. La décroissance est modélisée par l'équation III.7.*

iv/ Prédiction de l'évolution temporelle de la surface spécifique

Les scientifiques qui ont développé les théories de croissance dans les matériaux denses avaient besoin de connaître la structure cristalline de ces matériaux. Un grain est donc défini comme un monocristal, le matériau comme une juxtaposition de monocristaux et il évolue au cours du temps pour minimiser l'interface de contact entre les grains (Figure III.8a). Cette description des phénomènes de grossissement de grains est inadaptée à notre problème, puisque nous ne nous préoccupons pas de savoir si les grains de neige sont mono ou poly-cristallins. Nous cherchons à prédire l'évolution de la surface spécifique de la neige et donc à modéliser l'évolution de l'interface glace-air (Figure III.8b).

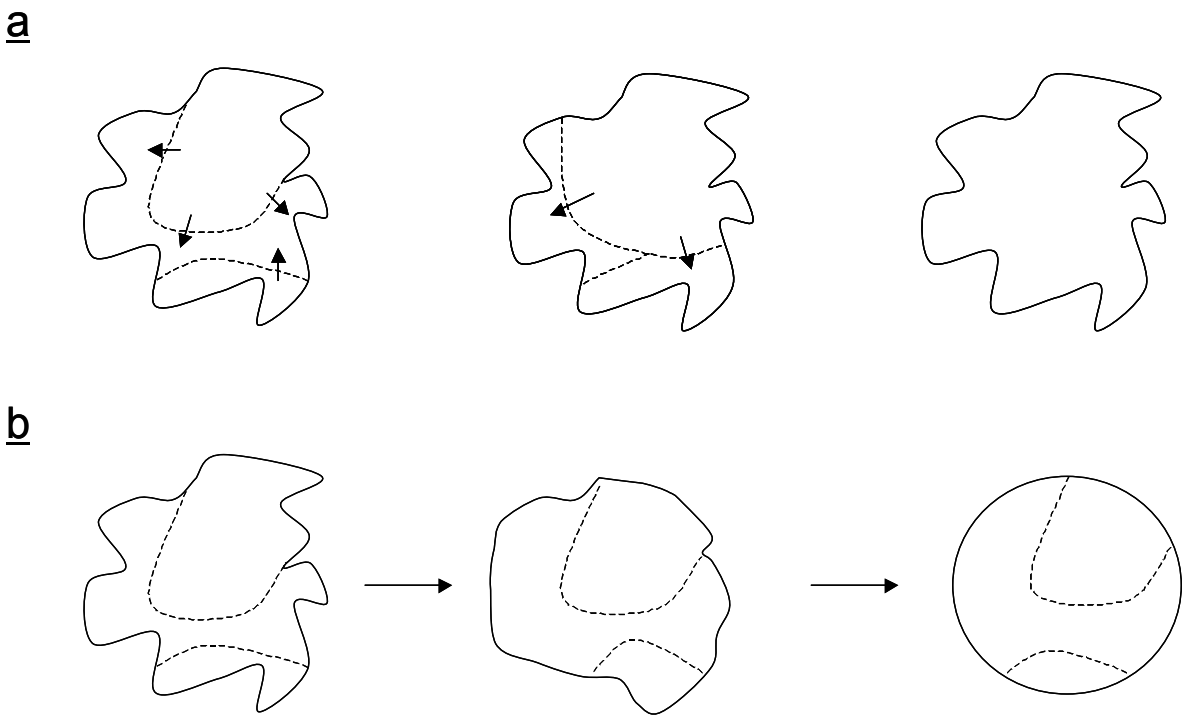


Figure III.8 : *Deux évolutions différentes d'un même grain motivées par la minimisation de l'énergie de surface. a/ processus de réduction de l'interface glace-glace dans un polycristal de glace. b/ processus de réduction de l'interface gaz-glace dans le même polycristal. La réduction de la surface spécifique de la neige correspond au cas b.*

En revanche (cf. **III.A.1/**), le phénomène de mûrissement d'Ostwald est très similaire au métamorphisme de la neige. La théorie LSW prédit un exposant de croissance n égal à 2 pour un mûrissement contrôlé par la cinétique de surface et égal à 3 pour un mûrissement contrôlé par la diffusion. Or nos résultats expérimentaux donnent une valeur moyenne de n égale à 4, avec des valeurs comprises entre 2,8 et 5,0.Nous proposons les 4 hypothèses suivantes pour expliquer cette différence :

- La forme des grains de neige et la forte densité perturbent les champs de diffusion.
- La croissance est limitée par la cinétique de surface, mais les mécanismes de surface dans le cas de la glace se traduisent par $n \neq 2$.

- Des processus de transport de matière, comme la diffusion en surface de la glace, compliquent le problème.
- Le régime quasi-stationnaire prédit par la théorie LSW n'est pas atteint.

Ces 4 explications peuvent bien sûr coexister.

D'après notre étude bibliographique, le premier point augmente le taux de croissance mais ne modifie pas la valeur de n. Les points 2 et 3 ne peuvent pas, *a priori*, être exclus. Ils supposent dans les deux cas que le transport de matière par diffusion de vapeur d'eau dans l'air ne serait pas l'étape limitante du métamorphisme. Pour tester cette hypothèse, nous avons réalisé une expérience d'évolution isotherme sous vide d'air détaillée dans la partie **III.B.3.a/**. La diffusion des molécules sous vide d'air est beaucoup plus rapide que sous pression atmosphérique. Si la diffusion n'est pas le facteur limitant, l'évolution devrait se dérouler au même rythme sous vide et sous air. Nos résultats montrent que l'évolution est beaucoup plus rapide sous vide et confirment, si notre interprétation est bonne, que la diffusion est bien le facteur limitant du métamorphisme de neige sèche isotherme. Il ne reste par conséquent que la dernière hypothèse.

Le quatrième point, enfin, a été testé à l'aide des données expérimentales de Flin et al. (2003b). Ils ont mesuré par tomographie de rayons X la distribution de rayon de courbure d'un échantillon de neige maintenu à –2°C en conditions isothermes. Les résultats des théories quasi-stationnaires du mûrissement d'Ostwald ne sont applicables que si le régime stationnaire est effectivement atteint. Dans ces conditions, la distribution de rayon de courbure des particules tracée en fonction de R_c/R_{moy} doit être invariante. La Figure III.9 montre les distributions tracées en fonction de R_c/R_{cmoy}, relevées après 12, 66, 455 et 2011 heures d'évolution isotherme. Les courbes ne sont pas superposables, ce qui montre que l'évolution est transitoire. La prédiction de l'évolution de la surface spécifique de la neige doit donc s'appuyer sur les théories du mûrissement d'Ostwald en régime transitoire.

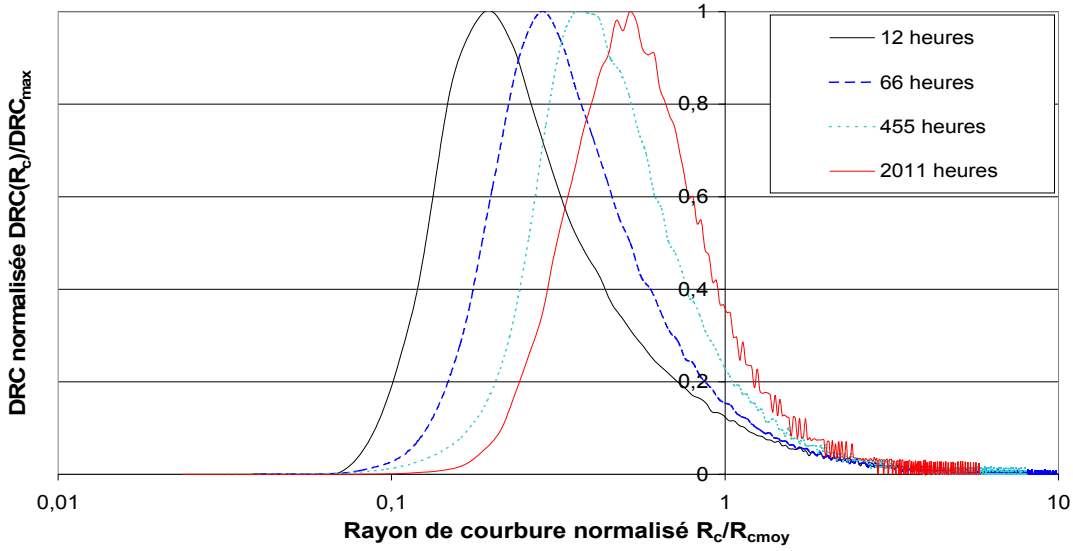


Figure III.9 : *DRC normalisées mesurées par Flin et al. (2003b) sur un échantillon de neige à différentes étapes du processus d'évolution isotherme à –2°C. L'évolution de la DRC au cours du temps suggère que le régime quasi-stationnaire n'est pas atteint.*

III.B.2/ Texte intégral

Grain growth theories and the isothermal evolution of the specific surface area of snow

ABSTRACT :

Quantifying the specific surface area (SSA) of snow and its variation during metamorphism is essential to understand and model the exchange of reactive gases between the snowpack and the atmosphere. Isothermal experiments were conducted in a cold room to measure the decay rate of the SSA of 4 snow samples kept in closed systems at –15°C. In all cases, a logarithmic law of the form $SSA = A - B\ln(t + \Delta t)$ fits very well the SSA decrease, where A, B and □t are adjustable parameters. B is closely related to the initial SSA of the snow and A describes the SSA decay rate. These and previous data suggest the existence of a linear relationship between A and B so that it may be possible to predict the decay rate of snow SSA from its initial value. The possibility that grain coarsening theories could explain these observations was investigated. The logarithmic equation was shown to be an approximation of a more general equation, that describes the time-evolution of the mean grain radius R in most grain coarsening theories, such as Ostwald ripening: $\overline{R}^n - \overline{R}_0^n = K\,t$. $\overline{R_0}$ is the initial mean grain radius, $\overline{R}$ is the mean grain radius, n and K are the growth exponent and the growth rate, respectively. Values of n between 2.8 and 5.0 are found. It is concluded that snow metamorphism and Ostwald ripening processes are governed by similar rules. Ostwald ripening theories predict that a steady-state regime is reached after a transient stage, but our results suggest that the steady-state regime is not reached after a few months of isothermal snow metamorphism. This last feature makes is difficult to predict the rate of decrease of snow SSA using the theory of Ostwald ripening.

1/ Introduction

The snowpack is a peculiar material of interest to many scientific fields such as avalanche forecasting[1-4], climate modeling[5], remote sensing[6] and more recently atmospheric chemistry.[7] Snow has remarkable structural properties. It is a porous material with a layered, heterogeneous and anisotropic structure that impacts, among other things, its mechanical, optical, heat and mass transport properties.[1] But above all, it is a dynamic medium that evolves with time.[8-9] Its transformations and the underlying mechanisms that cause them are described as a whole under the name “metamorphism”. Snow metamorphism can take place in the presence or in the absence of liquid water in the snowpack, leading to different physical processes. This study concentrates on the metamorphism of dry snow. Regarding wet snow metamorphism, the reader is referred to earlier work by Colbeck[10-11], Raymond and Tusima[12] and Brun[13].

Dry snow metamorphism originates, to a large extent, from the very high saturating vapor pressure of water. Under gradients of temperature or curvature this generates high gradients of water pressure. In response, snow grains grow or sublimate, which produces morphological changes[11,14,15]. Mechanical action of wind or fresh snow accumulation also affect the structure of this fragile porous medium. Since snowpack physical properties are related to its microstructure, they evolve at the same time, and both microstructure and physical properties then need to be studied simultaneously for a satisfactory understanding of snow metamorphism.

The relationship between grain morphology and mechanical properties of snow layers illustrates this necessity[16]. Dry snow metamorphism under high temperature gradients yields facetted crystals with few bonds[15,17], while dry snow metamorphism under low temperature gradients yields cohesive layers of rounded grains well bonded to each other.[11]

The conditions of metamorphism determine the changes of grains shapes and sizes and thus impact the radiative properties of snow[18] in all the spectral range, from micro waves to the visible. [6] Snow emissivity has been shown to depend on fresh snow accumulation, but also on the development on the snowpack surface of facetted snow crystals called surface hoar.[19] The remote sensing community is thus directly interested in metamorphic effects and hence climate modelers too, because they use accumulation or albedo data from satellites. Climate modelers also need to quantify the energy and mass fluxes at the air-snow interface, and therefore inside the snowpack, where they depend on the snow structure.[1-3,5,20,21]

The exchanges of water vapor between the snowpack and the atmosphere during metamorphism can also entrain trace gases dissolved in snow crystals or adsorbed on their surfaces. These processes are part of the air-snow interactions reviewed by Dominé and Shepson.[7] These authors emphasized that the surface area of the ice-air interface intervenes in each of these processes and should be considered as a central parameter. Legagneux et al.[22] confirmed this importance by measuring the specific surface area of 176 snow samples, i.e. the surface area of snow accessible to gases per unit mass. Values as high as 1580 $cm^2.g^{-1}$ were found, with a strong correlation between snow SSA and snow morphology. Since metamorphism modifies the morphology of snow, it also impacts the SSA, hence the ice-air interactions and consequently atmospheric chemistry.

SSA and metamorphism seem to be intimately related. Sokratov[23] claimed that the intensity of metamorphism increases with the SSA of snow. Cabanes et al.[24,25] showed that SSA almost always decreases along with metamorphism and they underlined the fast evolution of the SSA of fresh snows. The SSA is clearly a major parameter just as well for applications in atmospheric chemistry as for the quantification of metamorphism. However, all there is to predict its evolution in natural snow is the empirical equation of Cabanes et al..[25] There is thus a strong need for a physically-based model of evolution of snow SSA. As a first step, our current effort focuses on the rate of decrease of SSA under isothermal conditions.

In a previous study[26], we performed isothermal experiments and observed that the SSA of snow under isothermal conditions decreased with time according to equation (1):

$$SSA = B - A \ln\left(t + \Delta t \right) \qquad (1)$$

where A, B and Δt are adjustable parameters. From these preliminary results, we observed that A and B were linearly linked for a given temperature. Flin et al.[27] observed the same logarithmic trend for the isothermal evolution of snow at –2°C. Equation (1), however, cannot apply to long times, as it predicts that the SSA becomes negative. Also, the signification of Δt is unclear, since it is adjusted to get the best agreement between equation (1) and the experimental data. The same criticism can be addressed to B which is not exactly the SSA at the beginning of the experiment but at a given time when $t + \Delta t = 1$. Equation (1) and its parameters obviously suffer from a lack of physical justification and of a theoretical basis.

The purpose of this paper is to move one step further towards the prediction of the rate of decrease of snow SSA. This could probably be achieved through complete 3D models. Flin et al.[28] proposed a preliminary model of the evolution of snow morphology under isothermal evolution where the vapor fluxes are fully driven by curvature gradients. From their simulations, they were capable of deriving qualitatively the evolution of the SSA. In spite of promising results and because of computing limitations, this model at present neglects surface kinetic effects and diffusion in the vapor phase or on the surface of snow. It also needs high resolution 3D tomographic images as input data, which requires synchrotron beam time, followed by lengthy data analysis.

Another possible approach to model the rate of decrease of snow SSA is to consider it as a grain coarsening problem. Many grain coarsening theories have been developed for materials other than snow. The aim of this paper is thus to test whether these theories can be applied to isothermal snow and in particular whether they can be used to justify equation (1) and predict the rate of decrease of the snow SSA. To achieve this goal, we first obtained additional data on the isothermal evolution of snow SSA, in order to confirm the validity of equation (1), and the correlation between A and B. We then confront equation (1) with equations deduced from grain coarsening theories.

2/ Samples and experiment

2.1 Sampling

Four snowfalls were sampled during winter 2002/2003. Snowfall 1 of 7 November 2002 was sampled close to the road going to the Roche-Béranger part of the Chamrousse ski area, at an altitude of 1490 m, 15 km E-SE of Grenoble, (45°5'57"N 5°51'25" E). Snow consisted of rimed needles, columns and dendritic crystals. The temperature of the snow surface was 0°C. The top 2 cm were sampled directly into a stainless steel chamber used for the SSA measurements and into glass vials for subsequent microscopic observations.

Snowfall 2 of 29 January 2003 was sampled at Col de Porte, 10 km north of Grenoble, at an altitude of 1340 m and, in the Chartreuse range (45°12'N, 5°44'E). This snow was composed of graupel, of heavily rimed large dendritic crystals and of some needles. The temperature of the snow surface was – 5.6°C. All samplings were carried out during the snowfall.

Snowfall 3 of 3 March 2003 was sampled at Bachat-Bouloud, near the Chamrousse ski area at an altitude of 1750 m, 15 km E-SE of Grenoble (45°7'10"N, 5°52'35"E). Snow was continuously falling and consisted of fine graupel mixed with a few rimed dendritic crystals. Temperature in snow was respectively 0°C.

Snowfall 4 of 2 April 2003 was also sampled at Bachat-Bouloud, 2 cm under the surface where the temperature was –2.4°C. It was composed of coarse grains of graupel with diameters ranging from 3 up to 6 mm.

Snow was sampled carefully to minimize compaction and disturb its structure as little as possible. A stainless steel ultra high vacuum container used for SSA measurements was thermalized at snow temperature, filled with snow, sealed and stored in liquid nitrogen at 77 K, to prevent any evolution until they were transferred into a cold room at –15°C.

Table 1 : Snow properties and experimental conditions. Experiments 5 to 9 from Legagneux et al. (2003).

Experiment No.	Sampling date and place	Snow Crystals types	Cold room temp. °C	Snow density
1	11/07/02 Chamrousse	Rimed needles, columns and dendritic crystals	-15	0.1
2	01/29/03 Col de Porte	Graupel, big rimed dendritic crystals, needles	-15	0.05
3	03/06/03 Bachat-Bouloud	Fine graupel, a few dendritic crystals	-15	0.1
4	04/02/03 Bachat-Bouloud	Coarse graupel, diameter 3 to 6 mm	-15	0.15
5	01/16/02 Col de Porte	Plates, needles, columns, dendritic crystals, capped prisms, bullet rosettes.	-15	0.075
6	02/06/02 Chamrousse	Short prisms, columns, plates, stacks of plates, various combinations with sharp angles	-15	0.12
7	02/06/02 Chamrousse	Same as above	-4	0.12
8	02/21/02 Col de Porte	Graupel	-15	0.14
9	02/21/02 Col de Porte	Dendritic crystals, needles, columns, plates	-10	0.18

2.2 Isothermal experiments

Four isothermal experiments labeled 1,2,3 and 4 were conducted in a cold room at –15 °C. Experiment 1 used snow from Snowfall 1 and so on. Snow samples characteristics and experimental conditions are listed in Table 1 , along with previous data from Legagneux et al.[26] numbered 5, 6, 7, 8 and 9. The procedure to measure snow SSA was methane adsorption at 77 K, followed by the BET treatment of the adsorption isotherm, as described in detail by Legagneux et al.[22], who estimated the reproducibility at 6% and the overall accuracy, which accounts for systematic errors of the BET treatment, at 12%. This technique does not alter the snow structure and allowed the use of the very same sample for all measurements, of a given isothermal evolution.

We recently noticed that methane adsorbs not only on snow, but also on stainless steal at 77K, which has not been taken into account in previous papers. The surface area of the container adds to the surface area of snow, which is thus overestimated by about 0.013 m² in our device. The SSA is the surface area divided by the mass of snow, and the error on the SSA caused by this artifact depends on the mass of snow in the container and ranges from 25 to 100 $cm^2.g^{-1}$. All data presented here are corrected for this bias.

The vials are not transparent and we could not check for snow compaction and density changes.

3/ Results and discussion

As shown in Fig.1 the SSA always decreases with time. Equation (1) was found to fit all curves very well and Table 2 gives the corresponding parameters A, B and Δt.

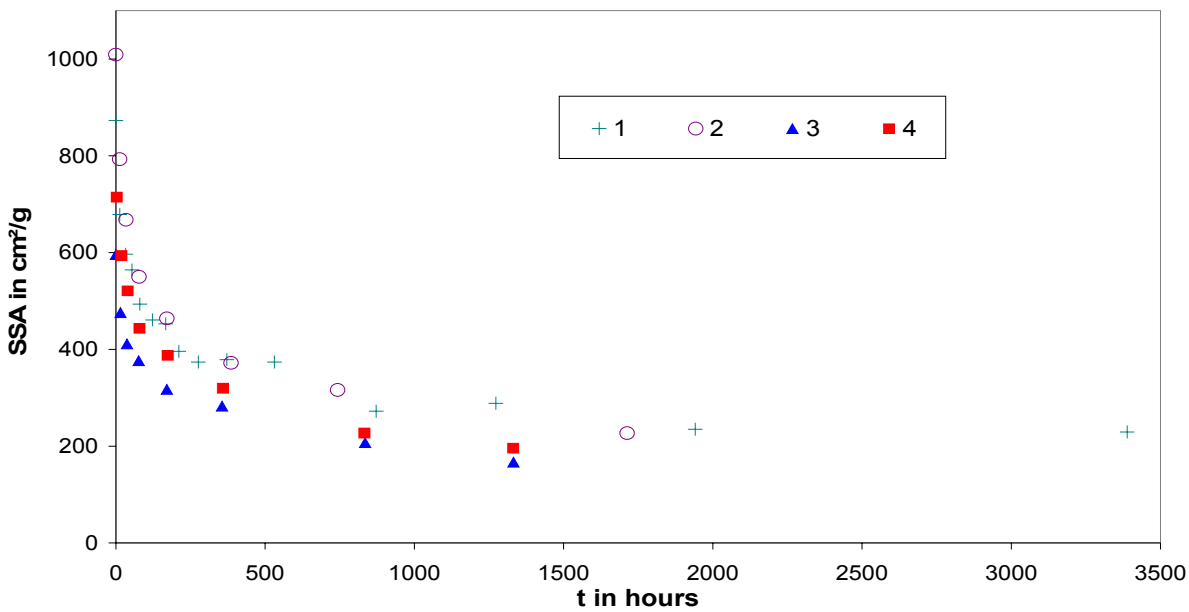


Fig.1: *Evolution with time of the SSA of the snow samples 1 to 4. The temperature of evolution is indicated for each series. (1000 hours ≈ 42 days).*

Table 2 : Fit parameters to equation [1] : SSA=B-A.ln(t+Δt)

Expt. No.	Temperature °C	A $cm^2.g^{-1}$	B $cm^2.g^{-1}$	Δt hours
1	-15	89.3	904	1.4
2	-15	117.5	1085	1.9
3	-15	70.4	682	3.4
4	-15	95.5	878	2.9
5	-15	61.7	696	18.1
6	-15	82.2	835	28.2
7	-4	68.4	691	19.5
8	-15	95.4	961	15.2
9	-10	74.7	733	100.7

Our preliminary results[26] suggested a linear relationship between A and B at –15°C and we were led to speculate that other linear relationships would be valid at different temperatures. This would allow the prediction of the SSA decrease from a set of curves A=f(B,T) and the measurement of the initial SSA. We test this relationship at –15°C. A is plotted against B in Fig.2 with the data of the present work and those from our previous work[27]. The new points (crosses) are aligned with the former ones (diamonds), which supports the existence of a simple linear relationship between parameters A and B at –15°C. The equation of the linear regression is A = 0.1242 B – 19.752. In the previous paper, we had given A = 0.3416 B –108.74. The difference between the two equations is mostly due to the effect of methane adsorption on stainless steal that has been corrected in this paper.

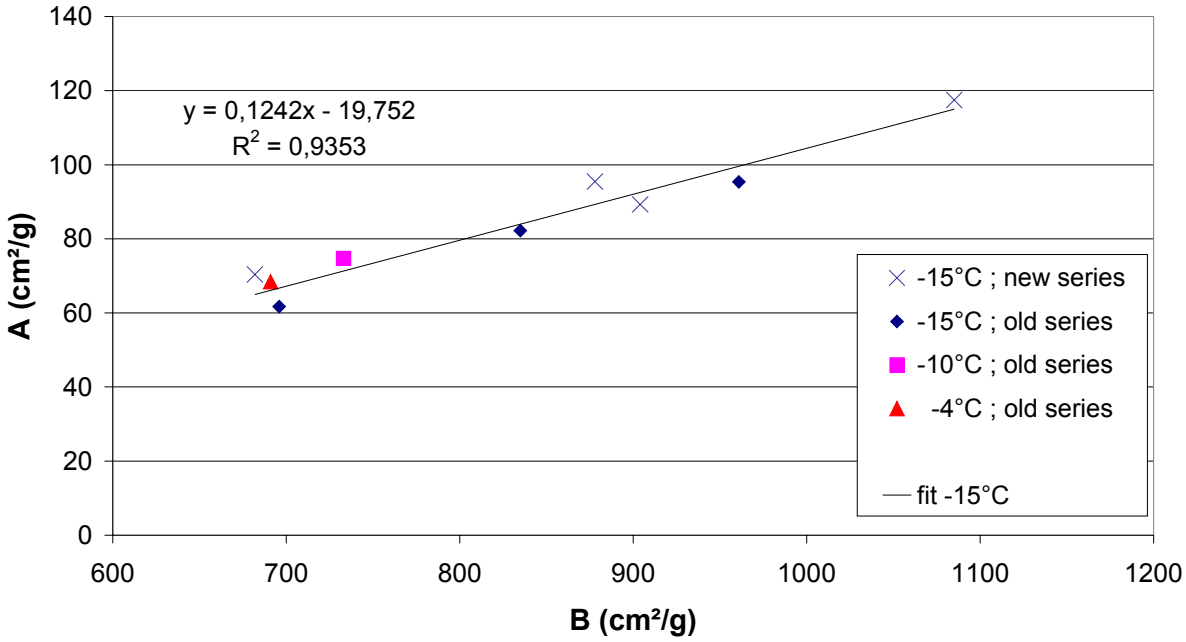


Fig.2: *Plot of parameter B versus parameter A in equation [1] for the 9 evolutions. The new points at –15°C (crosses) are aligned with those of Legagneux et al. (2003). The equation of the least square fit is A = 0.1242 B – 19.752 and its correlation coefficient is 0.9353. Data points at –10°C and –4°C stand close to this fit.*

These results are encouraging since they have an important predictive value. The linear link between A and B at –15°C relies on 7 points, which is enough to exclude the possibility that it could be fortuitous. On the other hand, only two other data points are available, one at –4°C and one at –10°C, and they seem to lie on the same line. This is quite surprising since metamorphism is more intense at higher temperatures and we would therefore expect an accelerated rate of decrease of the SSA. More data are clearly needed to test whether other linear relationships exist at different temperatures and predict the rate of SSA decrease on a wide range of temperatures.

The prediction of the rate of SSA decrease from simple empirical relationships thus appears to be possible. However this aim will not be achieved until much more data are obtained, and isothermal experiments are time consuming. Moreover, equation (1) still has no validity at long evolution times and no physical justification at any time. Finally, we have no justification of the linear function A=f(B) and no way of predicting its equation as a function of temperature. In the next section, we therefore try to improve our ability to predict the rate of SSA decrease from theories of grain coarsening.

4/ Theoretical approach

Interfacial surfaces are common in snow, either between air and ice or between two ice crystals. Seasonal snowpacks are indeed divided media composed of entangled snow grains. Their density ranges from 0.01 for freshly deposited dendritic snow to 0.5 for hardly sintered snowbanks.[7] Their SSA ranges from 1580 $cm^2.g^{-1}$ for fresh snow down to less than 100 $cm^2.g^{-1}$ for very aged snow.[22] Falling snow crystals are often single crystals or clusters of a small number of single crystals. Sintering occurs in snow together with grain coarsening and the resulting snow grains are usually multicrystals.[11,29] As a consequence, some grain boundaries exist between neighboring single crystals of different orientations.

The interfacial energy associated to the interface between two distinct media increases the free energy of the system, F. Morphological transformations spontaneously tend to minimize F. Under thermal and mechanical equilibrium, in the absence of impurities and other sources of interaction, the evolution is driven by the minimization of the total interfacial energy[30] and thus of the total interfacial area. This area increases with the grains curvature. The question of predicting the evolution of the total interfacial energy becomes that of predicting the evolution of the grains curvature and thus of the grains sizes.

Materials scientists dedicated many efforts to decipher the problem of grains coarsening[31] since it strongly impacts the properties of ceramics and metal alloys and hence their fabrication processes. Duval[32] and Gow[33,34] applied successfully these theories to ice caps, respectively to ice and deep firn of density greater than 0.5. We are not aware of any attempt to test the theories of grain coarsening to seasonal snow. Section 4.1 recalls these theories, section 4.2 shows that equation (1) can be derived from these theories and section 4.3 concludes on their predictive value in the special case of snow.

4.1 Snow coarsening theories

The first grain coarsening theories addressed the case of dense materials, because only one phase has to be considered. The driving force is then the minimization of the energies of grain boundaries. Grains

grow by grain boundary motion to minimize the overall curvature. Burke and Turnbull[35] proposed a simple model to predict the time dependence of the mean grain size in any dense material. They assumed that boundary motion is driven by curvature only. A curved interface undergoes a pressure P that depends on its radius of curvature r according to the equation of Laplace:

$$P = \frac{2\gamma}{\mathrm{r}} \qquad (2)$$

where γ is the interfacial energy. Under pressure P, grain boundaries move with a velocity v proportional to P. They claimed that P = μv, where μ is constant multiplicative coefficient. The radius of curvature r, of the boundary, is assumed proportional to R, the mean radius of an individual grain, so that r = λR. The interfacial energy γ is assumed to be independent of the grain boundary. Finally, they give the growth rate of any grain proportional to the grain boundary velocity,

$$\frac{dR}{dt} = \frac{2\mathrm{C}}{\mu\lambda}\frac{\gamma}{R} \qquad (3)$$

where C is a constant. Integrating (3) and identifying R with $\overline{R}$ the mean radius of the grain distribution, they obtained the following equation:

$$\overline{R}^2 - \overline{R}_0^2 = K\,t \qquad (4)$$

where $\overline{R_0}$ the initial mean grain radius and $K = \frac{4\,\mathrm{C}\,\gamma}{\mu\,\lambda}$ is the growth rate. This model does not account for the dispersion of the grain sizes, and implicitly assumes that the mean grain radius evolves like the radius of a grain whose initial size would be $\overline{R_0}$. Equation (4) has been derived using restrictive hypothesis and many studies have attempted to make a more realistic description of a material.

Mean field models were proposed[36-38] to describe the interactions between grains of different sizes. Each grain of a distribution of grains was subjected to an environment whose properties represent the average effect of the overall distribution on that grain. The law of boundary velocity and the shape of the grain size distribution are linked. Feltham[36] used a log-normal grain size distribution and solved for the law of boundary motion. Hillert[37] suggested a curvature-driven law of boundary velocity and solved for the corresponding grain size distribution. Louat[38] assumed that boundaries moved randomly and also solved for the grain size distribution. Their hypothesis are fairly distinct but strikingly, they all found that the mean grain radius followed equation (4).

These models still did not account for topological constraints on grain growth, or for anisotropy of the interfacial energy. Therefore, Srolovitz et al.[39] and Anderson et al.[40] generated a grain network and studied its evolution using Monte-Carlo simulations. They showed that the mean grain radius followed equation (5) :

$$\overline{R}^n - \overline{R}_0^n = K\,t \qquad (5)$$

where n is called the growth exponent. This result is very similar to equation (4), but they obtained values of n greater than 2.

All previous theories apply to dense, pure materials. Real materials, however, often contain impurities or porosity liable to interfere with the grain coarsening process[41]. The case of porous materials has been

considered by Greskovitch and Lay[42] and Lange[43], who proposed a two-step mechanism. The porosity is the ratio of the gas phase volume to the volume of the overall material. Grain boundaries in very porous materials of porosity higher than 0.4, are usually located at the necks between grains. The motion of the boundary implies an increase in its surface area and is energetically unfavorable. The first step thus consists in the filling of the neck by vapor, surface, grain boundary or lattice diffusion. The grain boundary can then move across the smaller grain and reduce its surface area at the same time. This second step is the usual mechanism of grain boundary migration encountered in dense materials. If the first step is quick, the second step is rate limiting and all happens as if the material was dense. Otherwise, the coarsening rate depends on the first step's kinetics. From qualitative considerations, the authors suggested that equation (5) should apply with n=2 or n=3, when the rate limiting process is lattice or surface diffusion respectively.

Readey[44] looked at the problem of grain coarsening from a different angle, excluding any mechanism of grain boundary migration. He proposed to interpret the grains growth rates observed in porous TiO_2 ceramics within the theoretical framework developed for Ostwald ripening studies. Ostwald[45] observed that solid particles dispersed in their melt underwent global coarsening, the largest ones consuming the smallest ones. Readey[44] showed that the case of solid particles dispersed in a gas phase was analogous, replacing the solute concentrations with the gas partial pressure. We therefore describe the theories of Ostwald ripening as they were given for liquid-solid systems.

Lifshitz and Slyozov[46] and Wagner[47] gave independently the first theoretical description of Ostwald ripening, hereafter called the LSW theory. The LSW theory likens the particles to spheres and is concerned with solid-liquid exchanges. The solute concentration far away from the particles is assumed to be constant. Since the equilibrium concentration is related to curvature by Kelvin's Law, small particles melt and large particles grow. Surface is assumed to be rough, so that all molecules that impinge on the surface become incorporated. In that case, the growth rate is linearly related to the surface supersaturation. Finally, the theory assumes that the solid volume fraction tends to zero, so that the liquid phase diffusion field around a given particle is not perturbed by the presence of the others. Under these conditions, they demonstrated that after a transient stage, the system reaches a steady state regime. When this steady state is controlled by liquid phase diffusion, it is characterized by i/ a time-invariant particle size distribution (PSD) when normalized to the mean grain size, ii/ no particle greater than twice the average grain size and iii/ equation (5) with n=3 for the mean grain size evolution. When the surface kinetics control the rate of coarsening, the conclusions are similar but n=2 and the maximum grain size is 1.5 times the average grain size.

Many attempts were dedicated to extend the LSW theory to finite solid volume fractions.[48-52] They again confirmed the validity of equation (5), even at solid volume fractions as high as 0.3, the growth rate K being a function of the solid volume fraction ϕ. Finally, De Hoff[53,54] showed that equation (5) still holds for non spherical particles and that n is not affected by the particles shape.

It is remarkable that these theories all yield equation (5) to describe the evolution of the mean grain radius, the only difference between them being the predicted value of n. It probably arises from the fact that they also have in common Kelvin's Law as the driving force of the coarsening process. If any of these theories does apply to snow, our experimental equation (1) should be consistent with the general

theoretical equation (5). We should then be able to determine the value of n in the case of snow grains coarsening and possibly use it to identify which theoretical formalism is most suitable.

4.2 Equations (1) and (5)

Our objective is to test whether we can reproduce our experimental observations with the theoretical equation (5), that gives the rate of evolution of the mean grain radius. The difficulty is to convert it into a convenient form to describe the SSA evolution instead of the mean grain radius evolution. This is all the more delicate that the definition of the grain radius of non-spherical grains is somehow arbitrary[33,55]. For spherical ice particles of radius R_c and density ρ_{ice}, the specific surface area is:

$$SSA = \frac{3}{\rho_{ice}\, R_c} \qquad (6)$$

For non-spherical particles, equation (6) should qualitatively hold if multiplied by a form factor f to account for non-sphericity. Assuming that the form factor is time-independent, equation (5) can be transformed into:

$$SSA^n = \frac{SSA_0^n}{1 + K\, SSA_0^n \left(\frac{\rho_{ice}}{3f}\right)^n t} \qquad (7)$$

with SSA_0 the initial specific surface area. Setting (8): $\tau = \frac{1}{K}\left(\frac{3\,f}{\rho_{ice}\, SSA_0}\right)^n$, yields:

$$SSA = SSA_0 \left(\frac{\tau}{t+\tau}\right)^{\frac{1}{n}} \qquad (9)$$

where τ and n are constants.

Table 3 : Coefficients SSA_0, τ and n for the best fits obtained with equation [7].

Expt. No.	Temperature °C	SSA_0 cm².g^{-1}	τ hours	n
1	-15	870	7.1	4.6
2	-15	1007	10.2	3.6
3	-15	592	12.5	4.1
4	-15	738	18.0	3.4
5	-15	515	39.7	5.0
6	-15	557	68.9	3.7
7	-4	488	37.9	4.3
8	-15	694	57.4	3.4
9	-10	386	217.5	2.8

In spite of the apparent lack of similarity between this equation and the experimental logarithmic relationship (1), we fitted it to our data. Fig.3 shows the experimental curves of SSA decrease in logarithmic coordinates and Table 3 lists the fitting parameters SSA_0, n and τ. The agreement is excellent for all series. In addition, equation (9) also has the advantage that a physical significance may

be ascribed to the parameters SSA_0, τ and n. First, SSA_0 is unambiguously defined as the initial specific surface area when t=0, which makes the fit more constrained. Second, the remaining adjustable parameters n and τ should be linked to physical variables by the grain coarsening theories. Before investigating this important question, we will clarify why equations (1) and (9) both describe very well the experimental data.

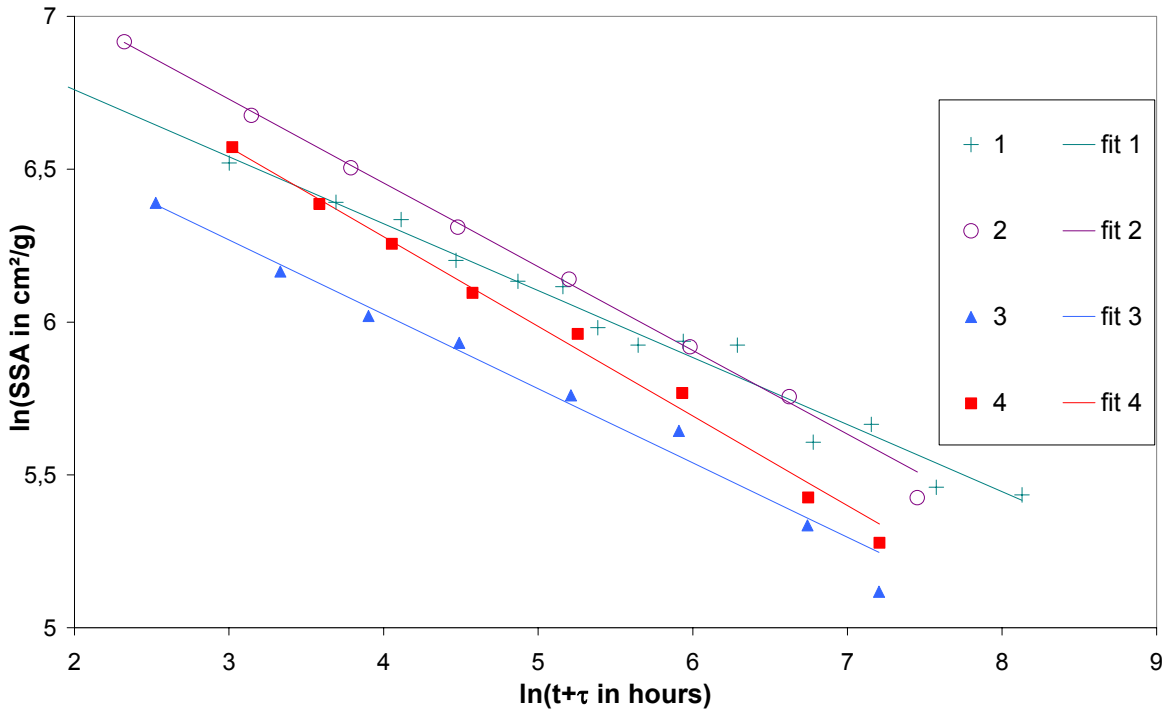


Fig.3: *Log – Log plot of the experimental results fitted by equation [7]. All evolutions show essentially similar slopes.*

At the time scale available in our coarsening experiments, (1) and (9) both appear to give suitable fits, but (9) tends to zero for long coarsening times whereas (1) becomes negative, which is unrealistic. We demonstrate in the followings that (1) is an approximation of (9) under certain conditions. (9) can be rewritten as follows:

$$SSA = SSA_0\, \lambda^{-\frac{1}{n}} \left(\frac{\lambda\, \tau}{t+\tau} \right)^{\frac{1}{n}} \qquad (10)$$

where λ is a real number. Equivalently,

$$SSA = SSA_0\, \lambda^{-\frac{1}{n}} \exp\left(-\frac{1}{n} \ln\left(\frac{t+\tau}{\lambda\, \tau} \right) \right) \qquad (11)$$

This exponential can be expanded for $t+\tau \approx \lambda.\tau$, yielding

$$SSA = \left[SSA_0\, \lambda^{-\frac{1}{n}} \left(1 + \frac{1}{n} \ln(\lambda\, \tau) \right) \right] - \left[SSA_0\, \lambda^{-\frac{1}{n}} \frac{1}{n} \right] \ln(t+\tau) \qquad (12)$$

This expression is formally identical to equation (1) with B and A corresponding to the brackets, but it only holds in the vicinity of $t=(\lambda-1)\tau$. Since no restriction was put on λ, equation (9) can be approximated at any time $(\lambda-1)\tau$ by equation (1) if suitable parameters $A(\lambda)$, $B(\lambda)$ and $\Delta t(\lambda)$ are chosen. Fig. 4 illustrates the correspondence between (1) and (9): (1) is a good approximation of (9) over a large time range.

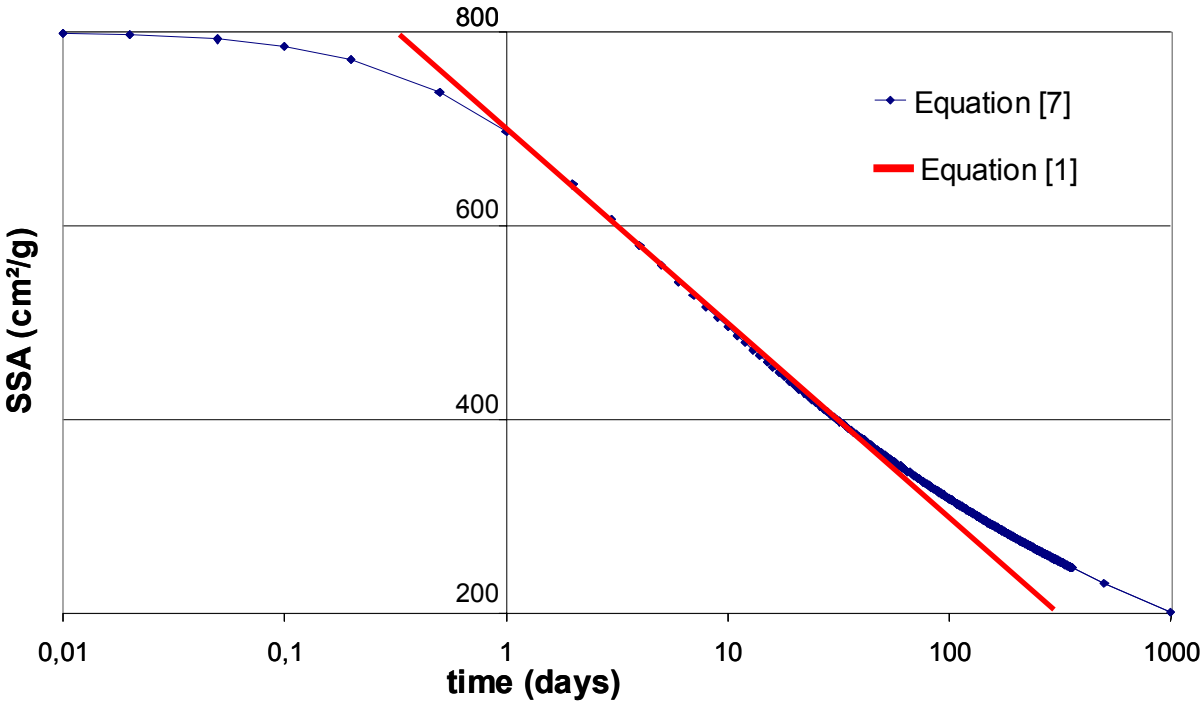


Fig. 4: *Comparison of equations [1] and [7]. Here, equation [1] approximates equation [6] well for evolution times between 1 and 70 days.*

The reason why A and B are linearly related is however not totally clear. We propose the following qualitative arguments. Comparing the brackets that define A and B in equation (12) yields (13):

$$A=\frac{1}{n+\ln(\lambda\tau)}B \qquad (13)$$

Since, according to grain coarsening theories, n characterizes the physical processes that rule snow metamorphism, it is expected to be independent on the experimental conditions. On the other hand, (1) is derived from (9) for $t\approx(\lambda-1)\tau$. Since all our experiments last almost 2 or 3 months, the approximation always holds in the same time interval. The value of $\ln(\lambda\tau)$ should thus vary little from one experiment to another. As a consequence, A and B should be simply related by a multiplicative coefficient. Moreover, these arguments are not limited to a given temperature and A and B should be related by the very same linear relationship for all temperatures. This is consistent with the alignment of all points independently from their temperature on Fig.2, but again these considerations are purely qualitative and should be taken with care.

Equation (1) has been shown to ensue from equation (5) which has been found to have a sound theoretical basis in many previous studies. This legitimates its use as a fitting equation and suggests that one of the grain coarsening theories mentioned above may help predict the rate of SSA decrease.

We also stress that equation (9) is more adequate than equation (1) since it has a more general validity. One of its three parameters is identified as the initial SSA and the physical significance of the other two can possibly be determined from theory. For that purpose, we need to know whether one of the aforementioned theories is consistent with the physical mechanisms that rule snow metamorphism.

4.3 Theoretical prediction of the rate of SSA decrease

Predicting the rate of SSA decrease requires the knowledge of n and τ. Each grain coarsening theory shows that the average grain radius follows equation (5) with a specific value of n that characterizes the physical processes involved in that theory. Each theory also gives its analytical expression of the growth rate K, that allows the prediction of τ from equation (8). The parameter τ can be determined from a given theory only if n coincides with the value predicted by this theory. This condition is necessary but not sufficient, because many theories yield the same value for n. Since equation (5) has been shown to fit our experimental curves of SSA decrease, n can be determined for snow metamorphism from our data. We then use it to discuss the applicability of each theoretical framework to the determination of τ in snow.

It is remarkable in Fig. 3 that all curves have essentially similar slopes. This in fact corresponds to identical n values and Table 3 tells us that n is about 4. Unfortunately, none of the aforementioned theories yields n=4. We notice that $n \approx 3$ in series 7, but this result should be considered carefully since Legagneux et al.[26] reported snow heterogeneity problems within this series. It seems therefore unlikely that one of these theories could be used without adjustments to express τ and predict the rate of SSA decrease.

Some grain coarsening theories have also been applied successfully to ice. Duval and Lorius[56] and Duval[32] have shown from experimental observations that grain coarsening occurs in dense ice and that the average grain radius follows equation (5) with n=2. They interpreted this in accordance with the mean field theory developed by Hillert[37] for dense materials where coarsening minimizes curvature by grain boundary migration. Gow[33,34] and Alley et al.[57] reported the very same coarsening law in firn, i.e. multi-annual snow, of density as low as 0.4. This was explained by Alley et al.[58] with the model of Greskovich and Lay.[42] Arguing that the saturating vapour pressure of ice is very high, they concluded that intense sublimation-condensation cycles filled the necks rapidly so that grain boundary migration was still the rate-limiting step and controlled the long term evolution.

There is no fundamental reason why seasonal porous snow should evolve differently from multi-annual porous snow and yield n=4 instead of n=2. This difference arises from a basic reason: we do observe the same material, but not the same morphological changes. The term “grain”, in firn studies, refers to a single crystal. In firn, as explained above, the grains grow by grain boundary migration to reduce the inter-grain interface. The surface area that shrinks is mainly that of the ice-ice interface. We measure the specific surface area of snow. We thus follow the surface area reduction of the ice-air interface. Even if both evolutions are curvature driven, the interfaces of interest are not the same. Hence, they cannot be described by the very same theory because the mechanisms that reduce the curvature are different. We conclude that grain coarsening theories developed for dense or porous materials and that

deal with single crystals, cannot help very much to model the evolution of the ice-air interface in isothermal snow.

On the contrary, our problem seems fairly close to the general LSW formalism. Metamorphism in dry isothermal snow is driven by variations in curvature according to Kelvin's law.[30] It is widely assumed that water vapour diffusion dominates the matter fluxes in snow[11,23,59] as is the case during Ostwald ripening. Surface kinetics are involved through sublimation-condensation of water vapour at the sources and sinks respectively. Finally, the solid volume fraction remains fairly low since fresh snow densities are usually below 0.2 and seasonal snow densities rarely exceed 0.45. Yet we neither find n=2 nor n=3, which correspond to the prediction of the steady-state theories of Ostwald ripening, for growth limited respectively by interface-kinetics or diffusion in the vapour phase.

Many reasons can be invoked to explain why these steady-state theories of Ostwald ripening fail to reproduce the behaviour of snow. i/ The geometrical assumption of disconnected spheres may be inapplicable. ii/ Sublimation-condensation processes are probably not described by a rough interface model. iii/ Processes other than gas phase diffusion contribute to the transport of matter. iv/ the steady-state regime has not been reached and the conclusions of the steady-state theories of Ostwald ripening do not apply. We address these hypotheses successively.

i/ Snow crystals are not spherical, especially in fresh snow. Moreover, snow crystals are not isolated but belong to a continuous network. This modifies the diffusion field around the grains and possibly the kinetics of coarsening. Accounting precisely for geometrical effects necessitates complex 3D modeling, which is far beyond the scope of this paper. However, it has been shown that non-sphericity or a volume fraction of solid different from zero modify the growth rate but do not affect the growth exponent[48,49,53,54]. We thus do not think that i/ explains our high n values.

Items ii/ and iii/ are concerned with the rate-limiting process of matter transport. ii/ At high temperatures, a thin layer of disordered ice called the quasi-liquid layer appears on the surface of ice.[60,61] This lowers the free energy of formation of a stable nucleus of a new growth layer on the ice surface and allows the crystal to grow by layer nucleation.[62,63] Cabane et al.[64] investigated the kinetics of Ostwald ripening of quartz in silicic melts and reported growth exponents between 5 and 7. Among other explanations, they suggested that this could be due to interface-controlled Ostwald ripening with a surface nucleation mechanism.

iii/ The water molecules are less bonded in the quasi-liquid layer and their mobility is increased. The possibility of significant surface diffusion cannot be completely ruled out, but accounting for this would require a 3D description of snow to model the matter transfers between contacting grains. Below, we attempt to demonstrate that gas phase diffusion is more efficient than surface diffusion and that surface kinetics do not limit the growth rate.

To prove this, we conducted another isothermal evolution with the same snow that was used in experiment 4. The only difference is that we evacuated the container so that all the evolution took place in pure water vapour, at the saturating vapour pressure of water at –15°C. These conditions do not influence the rate of sublimation-condensation nor the rate of surface diffusion, but they increase the diffusion coefficient of water by more than two orders of magnitude. If diffusion is actually rate limiting, the rate of SSA decrease should be much higher under vacuum. SSA decreased in 200 hours by a

factor of 2 under 1 atmosphere of air and by a factor of 10 in the absence of air. We can then consider that diffusion is rate-limiting under isothermal conditions at –15°C. This is consistent with Ostwald ripening limited by diffusion. Items ii/ and iii/ therefore do not explain why we find n≈4.

iv/ We now have to evaluate whether the steady state regime is established or not, i.e. whether the scaled PSD reaches a time-stable shape. This is all the more important that analytical expressions of τ are available only under steady state conditions. In recent experiments, Alkemper et al.[65] and Snyder et al.[50,51] observed Ostwald ripening of solid-Sn particles in a Pb-Sn liquid mixture. They conducted these experiments in conditions that carefully respected the LSW hypothesis and with various volume fractions of solid. They obtained equation (5) with n=3, but a major issue of their work was that their experiments never reached steady state. They demonstrated that the transient model of Akaiwa and Voorhees[49] reproduced remarkably well the observed particle size distributions and growth rates and in any case much better than the steady state models. Cabane et al.[64] also proposed this explanation of growth in transient regime to interpret their high growth exponents for Ostwald ripening of quartz in silicic melts. Figure 5 shows why a transient regime can be described by equation (5) and n>3. Within the time space of a few months accessible to experiment, the fictitious experimental curve of SSA decrease does not reach the asymptotic curve of slope 1/3 but seems to reach an asymptotic curve of slope 1/n with n>3.

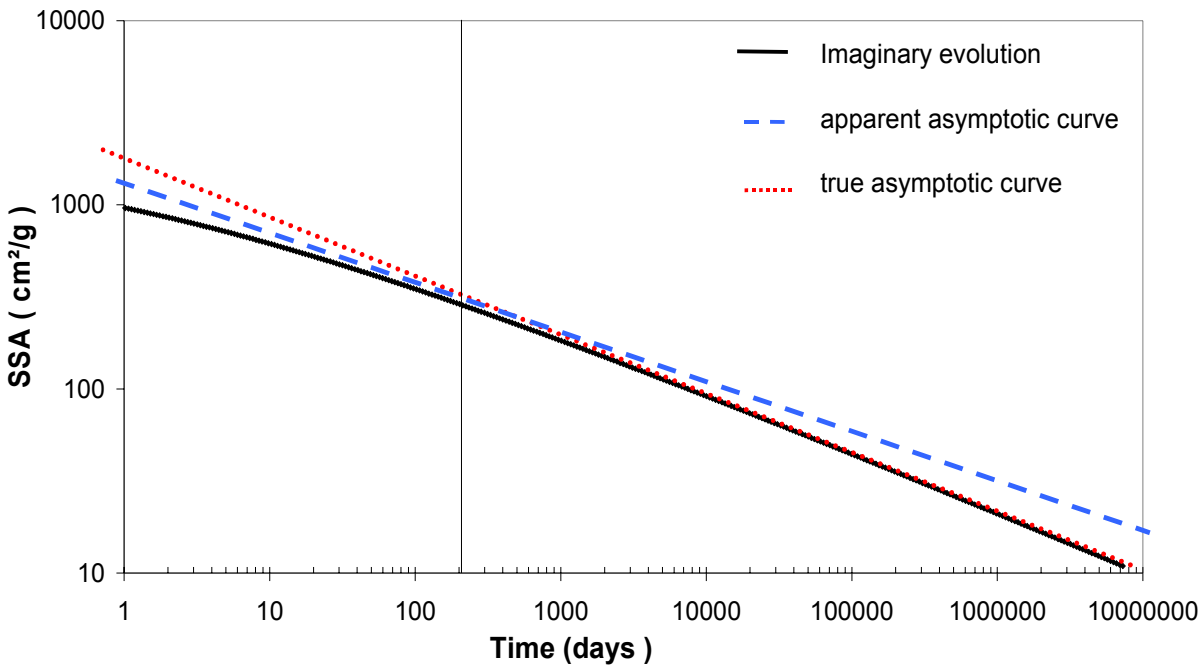


Fig. 5: *Solid curve: Fictitious curve of SSA decrease in log-log coordinates. Dotted line: true asymptote of slope 1/3. It is not reached within the time accessible to experiments figured by the vertical solid line (a few hundred days). Dashed line: apparent asymptote of slope* $1/n_{apparent} < 1/3$ *reached after a few hundred days.*

The coarsening processes are slow in isothermal snow and probably need time to reach steady state. To test the possibility that grain coarsening in our experiments did occur in the transient regime, we

need to compare the PSDs at different steps of the evolution. Unfortunately, it is difficult to define a PSD in fresh snow because grains have tortuous shapes. On the other hand, curvature maps can be obtained by X-ray tomography.[66] We thus propose to use the curvature distribution rather than the PSDs. For spheres, the PSD's invariance implies the invariance of the surface curvature distribution as follows. With R_{av} the average grain radius, R_x the radius of a given grain and x the dimensionless radius defined by $R_x = x.R_{av}$, the number N of grains in each size class must be related by a constant function of x to verify the time invariance of the PSD:

$$\frac{N(R_x)}{N(R_{av})} = f(x) \qquad (14)$$

Consequently, the ratio between the surfaces S of radius of curvature R_{av} and R_x is also a function of x alone:

$$\frac{S(R_x)}{S(R_{av})} = \frac{N(R_x)4\pi R_x^2}{N(R_{av})4\pi R_{av}^2} = f(x)\left(\frac{1}{x}\right)^2 \qquad (15)$$

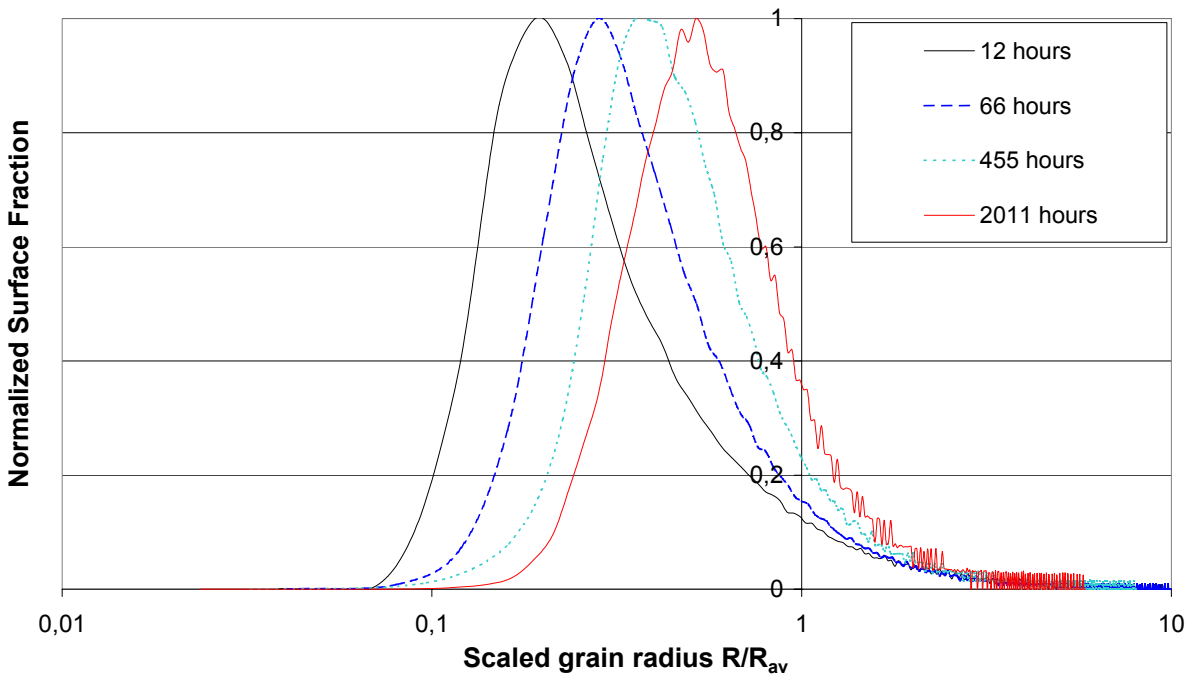


Fig.6: *Normalized surface fraction versus scaled grain radius at given times during isothermal evolution at –2°C (data from Flin et al., 2003b). The evolution suggests that the steady-state regime for Ostwald ripening has not been reached.*

Flin et al.[27] used tomographic data to derive the curvature distribution at different steps of evolution of fresh snow in isothermal conditions at –2°C. We plotted their surface curvature distribution scaled by the mean grain size at various steps of evolution (Fig.6). The trend is clear and shows that the distribution becomes more symmetric and that the maximum translates toward high radii. The curvature distribution is not constant, which we interpret as a proof that the steady-state regime has not been

reached. Since metamorphism is faster at higher temperature, the PSD should reach its steady shape even more slowly at lower temperatures such as encountered in our experiments. From this discussion, we conclude that the value n=4 in equation (5), found for the rate of decrease of snow SSA under isothermal conditions, is due to the fact that steady state has not been reached. A direct prediction of the rate of SSA decrease in isothermal snow from the theories of Ostwald ripening in steady-state is therefore not possible. On the other hand, the description of the physics of snow metamorphism with the framework of Ostwald ripening in transient regime seems adequate, which allows further developments.

5/ Summary and Conclusion

New experimental results on the isothermal evolution of the specific surface area of snow are presented and complement previous data by Legagneux et al..[26] They are well fitted by a logarithmic equation SSA=B-A.ln(t+Δt) and the linear relationship between parameters A and B, suggested by Legagneux et al.[26] is confirmed.

We investigated the possibility of using grain coarsening theories to shed some light on these results and to predict the rate of SSA decrease. The general properties of those theories allowed us to propose a better equation to fit the data (9). This equation holds even at long times of evolution, is locally approximated by the logarithmic equation (1) and one of its three parameters is readily identified with the initial specific surface area SSA_0. However, none of the reviewed theories applies directly to snow grains coarsening.

The main physical processes involved in the decay of snow SSA are those of Ostwald ripening. Ostwald ripening theories show the existence of a steady state regime, characterized by a time invariant PSD when scaled to the mean grain radius. The PSD invariance implies the surface curvature distribution invariance, at least for spherical particles. If these considerations apply to snow, then the data of Flin et al.[27] indicate that the steady state regime was not reached after 2011 hours of isothermal evolution at –2°C. Considering the accelerating effect of temperature on the metamorphism, we suggest that isothermal snow has probably not enough time to reach the steady state distribution within a few months. The prediction of the rate of SSA decrease thus cannot arise from the steady state theories but would likely ensue from simulations of the transient Ostwald ripening.

Complex 3D models of transient Ostwald ripening exist but they handle disconnected spherical particles.[49] A model with realistic 3D geometry is being developed by Flin et al.[22], but as mentioned above, they do not account for the limiting effect of gas phase diffusion to determine the overall coarsening rate. In future work, we therefore plan to investigate transient Ostwald ripening with a simple mean field model. Our intention is to test the ability of such a basic model to reproduce satisfactorily the experimental curves of SSA decrease. It will help to estimate the dependency of n and τ on crucial variables such as the snow temperature, density or the initial PSD.

References

1 S.C. Colbeck. The layered character of snow covers. *Rev. of Geophys*., 29:81-96, 1991.

2 E. Brun, E. Martin, V. Simon, C. Gendre, C. Coleou. An energy and mass model of snow cover suitable for operational avalanche forecasting. *J. of Glaciol*., Vol. 35, 121:333-342, 1989.

3 E. Brun, P.David, M. Sudul, G. Brunot. A numerical model to simulate snow cover stratigraphy for operational avalanche forecasting. *J. of Glaciol*., Vol. 38, 128:13-22, 1992.

4 Y. Durand, G. Giraud, E. Brun, L. Merindol, E. Martin. A computer-based system simulating snowpack structures as a tool for regional avalanche forecasting. *J. of Glaciol*., Vol. 45:469-484, 1999.

5 H. Dang, C. Genthon, E. Martin. Numerical modelling of snow cover over polar ice sheets. *Ann. of Glaciol*., 25:170-176, 1997.

6 C.A. Shuman and R.B. Alley. Spatial and temporal characterization of hoar formatrion in central greenland using SSM/I brightness temperatures. *Geoph. Res. Let.*, Vol. 20, 23:2643-2646, 1993.

7 F. Dominé and P.B. Shepson. Air-snow interactions and atmospheric chemistry. *Science*, Vol. 297: 1506-1510, 2002.

8 G. Seligman. Snow structure and ski fields. Macmillan, London, 1936.

9 M.R. De Quervain. On metamorphism and hardening of snow under constant pressure and temperature gradient. Int. Ass. Of Sci. Hydrol.,Vol. 46:225-239, 1958.

10 S.C. Colbeck. Theory of metamorphism of wet snow. *CRREL Research Report* 313, 1973.

11 S.C. Colbeck. An overview of seasonal snow metamorphism. *Rev. Geophys*. And *Space. Phys*., Vol. 20, 1:45-61, 1982.

12 C. Raymond and K. Tusima. Grain coarsening of water-saturated snow. J. of Glaciol., Vol. 22, 86:83-105, 1979.

13 E. Brun. Investigation on wet-snow metamorphism in respect of liquid-water content. *Ann. of Glaciol*., 13:22-26, 1989.

14 S.C. Colbeck. Theory of metamorphism of dry snow. *J. Geophys. Res*., Vol. 88, C9:5475-5482, 1983.

15 M. Sturm and C.S. Benson. Vapor transport, grain growth and depth-hoar development in the subarctic snow. *J. of Glaciol.,* Vol. 43, 143:42-59, 1997.

16 S.C. Colbeck. Classification of seasonal snow cover crystals. *Water Resources Res*., Vol. 22, 9:59S-70S, 1986.

17 D. Marbouty. An experimental study of temperature-gradient metamorphism. *J. of Glaciol,* Vol. 26, 94:303-312, 1980.

18 H. Schwander, B. Mayer, A. Ruggaber, A. Albold, G. Seckmeyer, P. Koepke. Method to determine snow albedo values in ultraviolet for radiative transfer modeling. Appl. Optics., Vol. 38:3869-3875, 1999.

19 W. Abdalati and K. Steffen. Accumulation and hoar effects on microwave emission in the Greenland ice-sheet dry-snow zones. *J. of Glaciol*., Vol. 44, 148:523-531, 1998.

20 E.M. Arons, S.C. Colbeck. Geometry of heat and mass transfer in dry snow: a review of theory and experiment. *Rev. of Geoophys*., Vol. 33, 4:463-493, 1995.

21 M.R. Albert. Modeling heat, mass and species transport in polar firn. *Ann. Of Glaciol*., Vol. 23:138-143, 1996.

22 L. Legagneux, A. Cabanes, and F. Dominé (2002) Measurement of the Specific Surface Area of 176 Snow Samples Using Methane Adsorption at 77 K. *Journal of Geophysical Research*, Vol. 107, D17:4335, 2002.

23 S.A. Sokratov. Parameters influencing the recrystallization rate of snow. *Cold Reg. Sc. and Techn*., 33:263-274, 2001.

24 A. Cabanes, L. Legagneux, and F. Dominé. Evolution of the specific surface area and of crystal morphology of fresh snow near Alert during ALERT 2000 campaign. *Atmospheric Environment*, 36:2767-2777, 2002.

25 A. Cabanes, L. Legagneux, F. Dominé. Rate of evolution of the specific surface area of surface snow layers. *Environ. Sci. Technol,* 37 :661-666, 2003.

26 L. Legagneux, T. Lauzier, F. Dominé, W. Kuhs,T. Heinrichs, K. Techmer. Rate of decay of the specific surface area of snow during isothermal experiments and morphological changes studied by scanning electron microscopy. *Canadian Journal of Physics,* 81:459-468, 2003.

27 F. Flin, JB. Brzoska, B. Lesaffre, C. Coléou and R.A. Pieritz.Three-dimensionnal geometric measurements of snow microstructural evolution under isothermal conditions. , submitted.

28 F. Flin, JB. Brzoska, B. Lesaffre, C. Coléou and R.A. Pieritz. Full three-dimensional modelling of curvature-dependent snow metamorphism: first results and comparison with experimental tomographic data. *J. Phys. D: Appl.Phys.*, 36:1-6, 2003.

29 S.C. Colbeck. A review of sintering in seasonal snow. C.R.R.E.L. Rep. 97-10, 1997.

30 S.C. Colbeck. Thermodynamics of snow metamorphism due to variations in curvature. *J. of Glaciol.*, Vol. 26, 94:291-301, 1980.

31 H.V. Atkinson. Theories of normal grain growth in pure single phase systems. *Acta. Metall.*, Vol. 36, 3:469-491, 1988.

32 P. Duval. Grain growth and mechanical behaviour of polar ice. *Ann. of Glaciol.*, 6:79-82, 1985.

33 A.J. Gow. On the rates of growth of grains and crystals in south polar firn. J. of Glaciol., Vol. 8, 53:241-252, 1969.

34 A.J. Gow. Depth-time-temperature relationship of ice crystal growth in polar glacier. *CRREL Research. Report.*, 300, 1971.

35 J.E. Burke and D. Turnbull. . Prog. Metal. Phys., 3, 220,1952.

36 P. Feltham. Grain growth in metals. *Acta. Metal.*, Vol. 5:97-105, 1957.

37 M. Hillert. On the theory of normal and abnormal grain growth. *Acta. Metal.*, Vol. 13:227-238, 1965.

38 N.P. Louat. On the theory of normal grain growth. *Acta. Metal.*, Vo. 22:721-724, 1974.

39 D.J. Srolovitz, M.P. Anderson, P.S. Sahni and G.S. Grest. Computer simulation of grain growth-II. Grain size distribution, topology and local dynamics. *Acta. Metall.*, Vol. 32, 5:793-802, 1984.

40 M.P. Anderson, D.J. Srolovitz, G.S. Grest and P.S. Sahni. Computer simulation of grain growth-II. Kinetics. *Acta. Metall.*, Vol. 32, 5:783-791, 1984.

41 R.J. Brook. Controlled grain growth. Treatise on materials science and technology. Ed. By F.F.Y. Wang., Academic press, New York, Vol.9, p331-364, 1976.

42 C. Greskovitch and K.W. Lay. Grain growth in very porous Al_2O_3 compacts. Am. Ceram. Soc., Vol. 55, 3:142-146, 1971.

43 F.F. Lange, B.J. Kellett. Thermodynamics of densification: II Grain growth in porous compacts and relation to densification. *J. Am. Ceram. Soc.*, Vol. 72, 5:735-741, 1989.

44 M.J. Readey, D.W. Readey, *J. Am. Ceram. Soc.*, 70, 1987.

45 W. Ostwald. Analytisch chemie, 3rd edition. Engelmann, Leipzig, 1901.

46 I.M. Lifshitz and V.V. Slyozov. The kinetics of precipitation from supersaturated solid solution. J. Phys. Chem. Solids., Vol. 19, 35-50, 1961.

47 C. Wagner. Theorie der Alterung von Niederschlägen durch Umlösen. Z. Elecktrochem., Vol. 65, 581-591, 1961.

48 A.D. Brailsford and P. Wynblatt. The dependence of Ostwald ripening kinetics on particle volume fraction. *Acta.Metall.*, Vol. 27:489-497, 1979.

49 N. Akaiwa and P.W. Vorhees. Late-stage phase separation: Dynamics, spatial correlations and structure functions. Phys. Rev. E., Vol. 49, 5:3860-3880, 1994.

50 V.A. Snyder, J.Alkemper, P.W. Voorhees. The development of spatial correlations during Ostwald ripening: a test of theory. *Acta. Mater.*, 48:2689-2701, 2000.

51 V.A. Snyder, J.Alkemper, P.W. Voorhees. Transient Ostwald ripening and the disagreement between steady-state coarsening theory and experiment. *Acta. Mater.*, 49:699-709, 2001.

52 R.N. Stevens and C.K.L. Davies. Self-consistent forms of the chemical rate theory of Ostwald ripening. J. of Mat. Sc., 37:765-779, 2002.

53 R.T. De Hoff. Generalized micro-structural evolution by interface controlled coarsening. *Acta. Metall. Mater.*, 32:43-47, 1984.

54 R.T. De Hoff. A geometrically general theory of diffusion controlled coarsening. *Acta. Metall. Mater.*, 39:2349-2360, 1991.

55 E.E. Underwood. Quantitative stereology. Reading, MA, Addison-Wesley Publishing, 1970.

56 P. Duval and C. Lorius. Crystal size and climatic record down to the last ice age from Antarctic ice. *Earth Planet. Sci. Let.*, 48:59-64, 1980.

57 R.B. Alley, J.F. Bolzan, I.M. Whillans. Polar firn densification and grain growth. *Ann. of Glaciol.*, 3:7-10, 1982.

58 R.B. Alley, J.H. Perepezko, C.R. Bentley. Grain growth in polar ice I and II. *J. of Glaciol.*, Vol.32, 112:415-433, 1986.

59 Z. Yosida. Physical studies of deposited snow, I, thermal properties. *Low Temp. Sci. A*, 7:19-74, 1955.

60 M. Faraday. *Philos. Mag.*, Vol.17:162, 1859.

61 A. Döppenschmidt and H.J. Butt. Measuring the thickness of the liquid-like layer on ice surfaces with atomic force microscopy. *Langmuir.*, Vol.16:6709-6714, 2000.

62 T. Kuroda and R. Lacmann. Growth kinetics of ice from the vapour phase and its growth form. *J. of Crys. Growth.*, Vol. 56:189-205, 1982.

63 J. Nelson and C. Knight. Snow crystal habit change explained by layer nucleation. *J. of Atm. Sc.*, Vol. 55:1452-1465, 1998.

64 H. Cabane, D. Laporte, A. Provost. Experimental investigation of the kinetics of Ostwald ripening of quartz in silicic melts. *Contrib. Mineral. Petrol.*, 142:361-373, 2001.

65 J. Alkemper, V.A. Snyder, N. Akaiwa, P.W. Voorhees. Dynamics of Late-Stage Separation: a test of theory. Phys. Rev. Let., Vol. 82, 13:2725-2728, 1999.

66 JB. Brzoska, B. Lesaffre, C. Coléou, K. Xu and R.A. Pieritz. Computation of 3D curvature on a wet snow sample. *Eur. Phys. J.* AP, 7:45-57, 1999.

III.B.3/ Complément et conclusions

III.B.3.a/ Expérience d'évolution isotherme sous vide d'air

i/ Protocole expérimental

Cette manipulation nécessitait un protocole expérimental spécifique, car le risque d'observer des artefacts était spécialement important. En effet, la neige évoluant sous pression réduite et à haute température, le moindre gradient de température peut créer des gradients de pression de vapeur d'eau très importants et des flux de sublimation-condensation énormes. Il fallait également éviter de faire fondre l'échantillon ou de le sublimer lors des opérations de pompage destinées à faire le vide. Voici la séquence des opérations que nous avons adoptée.

1) Thermaliser 4 échantillons de la même neige, initialement conservés dans l'azote liquide, pour les amener à température de la chambre froide (-15°C). Durée de l'opération :1 heure 30 minutes.
2) Transvaser ces échantillons dans 4 containers de 100 mL utilisés pour les mesures de surface spécifique et sceller les containers. L'étanchéité est assurée en serrant un joint cuivre entre deux brides d'acier inoxydable.
3) Placer un container dans un vase Dewar de 6L et remplir ce Dewar de neige, également à –15°C. Ceci permet de garder constante la température de l'échantillon pendant l'étape 4.
4) Sortir de la chambre froide pour connecter le container à la ligne de vide. Pomper l'air contenu dans le container jusqu'à atteindre la pression de vapeur saturante de la glace à –15°C, 165 Pa. Ramener le container en chambre froide. Durée de l'opération : environ 10 minutes.
5) Laisser le container évoluer pendant le délai souhaité. Les 4 containers ont été laissés respectivement 6, 26, 62 et 205 heures à –15°C sous vide d'air.
6) Remettre le container à pression atmosphérique puis le plonger dans l'azote liquide pour stopper le métamorphisme.
7) Mesurer la surface spécifique.

ii/ Les artefacts possibles

Les étapes 1, 2 et 3 ne présentent pas de risque particulier, car l'échantillon est manipulé sous pression atmosphérique et à température très négative (-15°C). Le métamorphisme est donc extrêmement lent.

L'étape 4 est sans aucun doute décisive. La neige est maintenue hors de la chambre froide pendant environ 10 minutes et l'on peut craindre l'apparition de gradients de température. La neige placée autour du container sert de tampon thermique pour limiter cet artefact. Pour nous assurer que la température du container restait très proche de –15°C, nous avons mesuré la température de la neige tampon à l'aide d'enregistreurs de température précis au dixième de degré prés. Strictement aucune variation de température n'a pu être observée dans la neige tampon pendant toute la durée de l'étape n°4. Nous pouvons donc considérer que la température est restée très stable dans les échantillons.

L'autre problème lié à l'étape n°4 est le risque de sublimation intensive de la glace pendant la phase de pompage (qui dure environ 2 minutes), qui risque de modifier sa surface spécifique. La surface spécifique d'un échantillon témoin a donc été mesurée juste après l'étape de pompage. Celle-ci a été prolongée volontairement pendant 5 minutes (au lieu des 2 minutes nécessaires pour éliminer l'air), afin d'amplifier les effets éventuels de la sublimation. Nous avons mesuré une surface spécifique de 664 $cm^2.g^{-1}$, contre 750 $cm^2.g^{-1}$ en moyenne pour la même neige avant pompage. Compte tenu de l'incertitude de 6% sur nos mesures, la chute de surface spécifique due à l'étape de pompage est significative. Le même échantillon ne pouvait donc pas être réutilisé pour effectuer toutes les mesures et c'est pour cette raison que nous avons utilisé quatre échantillons différents. Cet artefact existe et nous empêche d'exploiter nos résultats de façon quantitative avec précision. Néanmoins, l'effet de la sublimation est similaire pour tous les échantillons, car les mêmes conditions expérimentales ont été reproduites, sur des échantillons de la même neige. En outre, la chute de surface spécifique engendrée par l'étape 4 est majorée par la celle observée sur l'échantillon témoin. Cet artefact ne permet donc pas d'expliquer des écarts supérieurs à 100 $cm^2.g^{-1}$ entre l'évolution sous vide et l'évolution sous air.

Dans l'étape 6, il est crucial de remettre l'échantillon sous pression atmosphérique avant de le plonger dans l'azote, sans quoi des cycles de sublimation-condensation extrêmement intenses vont produire de la glace amorphe à très forte surface spécifique (cf. **I.A.3.a/** iii/).

iii/ Résultats préliminaires

La Figure III.10 montre la décroissance de la surface spécifique observée lors de cette série d'expériences sous vide, ainsi que celle obtenue avec la même neige mais en présence d'air. La décroissance est nettement plus rapide sous vide puisque la surface spécifique tombe à 85 $cm^2.g^{-1}$ en à peine 205 heures, alors qu'elle vaut encore 196 $cm^2.g^{-1}$ après 1330 heures d'évolution sous air. L'effet de la sublimation lors de l'étape de pompage ne permet pas d'expliquer cette différence. Encore une fois, c'est l'aspect qualitatif de cette série d'expériences qui nous intéresse et une exploitation quantitative nécessiterait davantage de précautions et des tests complémentaires. Nous obtenons ici le renseignement que nous recherchions : l'évolution isotherme est significativement plus rapide sous-vide qu'en présence d'air.

L'évolution étant nettement plus rapide sous vide que sous air, nous considérons que la diffusion est vraisemblablement l'étape limitante du métamorphisme isotherme dans la neige. On peut supposer que les contacts entre les grains de neige favorisent la nucléation de couches et donc, *in fine*, les mécanismes d'incorporation des molécules par rapport à la diffusion en phase vapeur. Néanmoins, le comportement de la surface vis-à-vis de l'incorporation des molécules incidentes n'est vraisemblablement pas neutre. On peut s'attendre à une modification de la rugosité de surface ou à la libération de sites d'adsorption potentiellement occupés par des impuretés en présence d'air, avec, dans les deux cas, une modification du coefficient de condensation. Nous n'en sommes ici qu'au stade des suppositions et des travaux complémentaires sont indispensables pour préciser cette question.

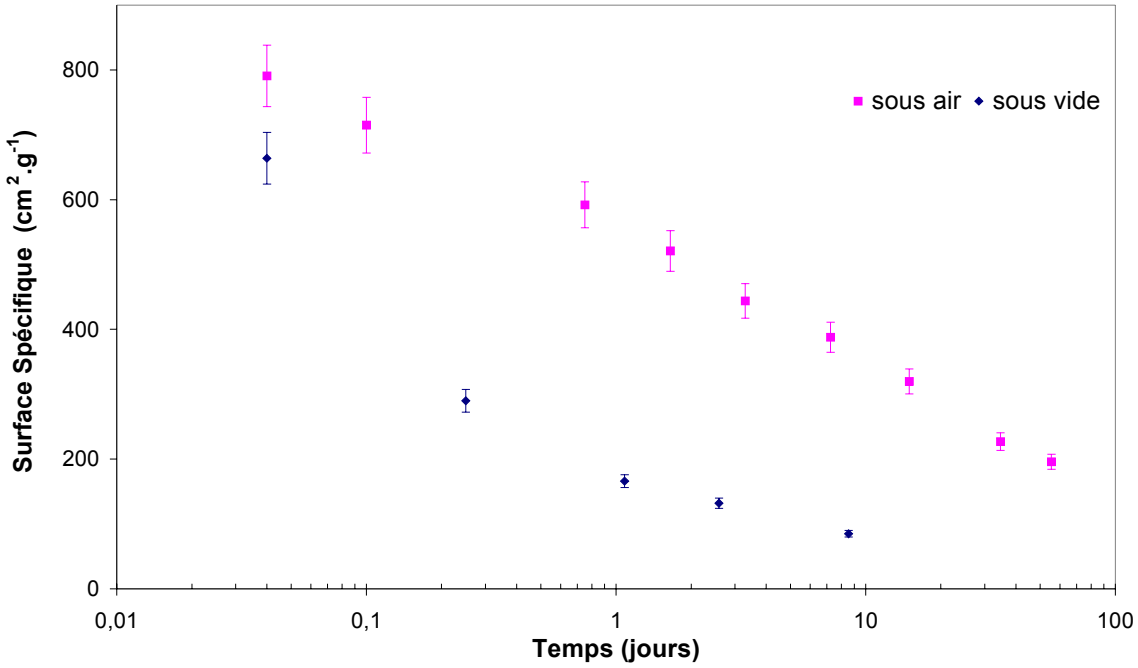


Figure III.10 : *Comparaison de la décroissance de la surface spécifique de la neige en conditions isothermes, à –15°C, lors d'une évolution en présence ou en absence d'air. La décroissance est beaucoup plus rapide sous vide. La différence de surface spécifique initiale est due à l'étape de pompage.*

III.B.3.b/ Conclusions

Les expériences isothermes menées en laboratoire ont montré que la décroissance de la surface spécifique peut être très bien représentée par une équation logarithmique de la forme $SS = B - A\,Ln\left(t + \Delta t\right)$. B est voisin de la surface spécifique de la neige fraîche et une relation linéaire semble exister entre A et B à –15°C. Ces résultats permettent donc d'estimer la valeur de la surface spécifique à un instant t, en fonction de la surface spécifique initiale.

Pour élargir et améliorer la valeur prédictive de nos résultats, nous en avons cherché une interprétation dans les théories usuelles du grossissement des grains dans les matériaux. Les théories du mûrissement d'Ostwald décrivent de façon adéquate les mécanismes physiques impliqués dans le métamorphisme. Nous avons montré qu'elles permettent d'expliquer qualitativement nos résultats expérimentaux au moyen d'une équation plus générale (III.7). En revanche, les données de Flin et al. (2003b) suggèrent que le régime transitoire du mûrissement d'Ostwald est très long, si bien que des simulations numériques sont nécessaires pour espérer prédire de façon précise l'évolution de la surface spécifique. Nous avons donc élaboré un modèle très simple de métamorphisme isotherme basé sur les équations physiques du mûrissement d'Ostwald pour tenter de prédire l'évolution de la surface spécifique en conditions isothermes.

III.C/ Modèle de métamorphisme isotherme : Article 6

"A mean-field model of the isothermal metamorphism of dry snow."

Dans cette section, nous cherchons à prédire l'évolution de la surface spécifique de la neige à partir d'un modèle simple et rapide de métamorphisme, basé sur des paramètres physiques mesurables et sur le cadre théorique du mûrissement d'Ostwald. Un résumé étendu de l'article 6 est proposé en section **III.C.1/** et le texte intégral est consigné dans la section **III.C.2/**.

III.C.1/ Résumé étendu

III.C.1.a/ Type de modèle

i/ Modèle à champ moyen effectif

Nous avions deux options pour décrire le manteau neigeux. La première consistait à reproduire la géométrie de la neige de façon réaliste, en au moins 2 dimensions pour tenir compte de la disposition des grains les uns par rapport aux autres. Les structures qui composent la neige ont des dimensions comprises entre quelques μm et quelques mm et il faut représenter un échantillon de neige suffisamment grand pour qu'il soit représentatif et que les effets de bord soient négligeables. Par exemple, supposons que l'on souhaite représenter un cube de neige de 1 cm d'arête avec des détails de 5 μm. Le nombre de cases nécessaire est alors égal à 2000*2000*2000=8 milliards de cases. Il faut ensuite modéliser l'évolution de ces 8 milliards de cases sous l'effet des gradients de rayons de courbure, des phénomènes de diffusion, des mécanismes de surface, etc…En outre, il faut développer en parallèle des techniques expérimentales adéquates pour obtenir la représentation initiale de la neige en 3 dimensions.

N'ayant ni les compétences, ni les moyens de développer de tels outils, nous avons choisi une description radicalement simplifiée de la géométrie de la neige pour pouvoir décrire sans restriction les processus physiques importants. Nous avons donc privilégié une approche en champ moyen effectif. Cette catégorie de modèles assigne à chaque grain un environnement qui représente l'effet moyen produit sur ce grain par la présence de tous les autres. L'environnement exact d'un grain n'est pas connu, mais on lui substitue un environnement artificiel dont les propriétés sont les propriétés moyennes de l'échantillon de neige.

ii/ Géométrie

Le manteau neigeux est composé de grains de glace et d'air. Si la densité de la neige est faible, les contacts entre les grains sont relativement peu nombreux et un grain de neige est alors séparé de ses voisins par une couche d'air interstitiel. Nous choisissons de représenter un grain de neige par une sphère de rayon R_c (Figure III.11), placée au centre d'une cavité sphérique remplie d'air, de rayon R_{cav}.

Le rayon de la cavité n'est pas quelconque, mais ajusté en fonction de la taille du grain pour reproduire la densité de la neige :

$$R_{cav} = R_c \left(\frac{\rho_{glace}}{10^3 \; d_{neige}} \right)^{\frac{1}{3}} \qquad \text{(III.8)}$$

où ρ_{glace}=917 kg.m^{-3} est la masse volumique de la glace et d_{neige} est la densité de la neige. La neige est composée de structures de tailles variables. Cette diversité de tailles est reproduite par une distribution de particules sphériques entourées de leurs cavités (Figure III.12). Des rayons de courbure compris entre 1 μm et quelques centimètres peuvent être représentés. Un problème majeur lié à ce type de modèle est qu'il ne permet pas de prendre en compte les structures à rayon de courbure négatif, les concavités.

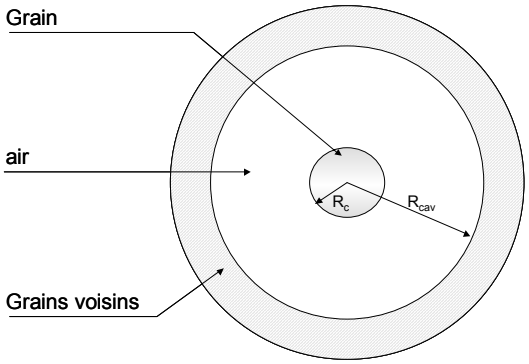


Figure III.11 : *Schéma du modèle. Les grains sont sphériques, de rayon R_c et placés au centre d'une cavité sphérique de rayon R_{cav}, remplie d'air. Le rapport R_{cav}/R_c est fixé par la densité de la neige.*

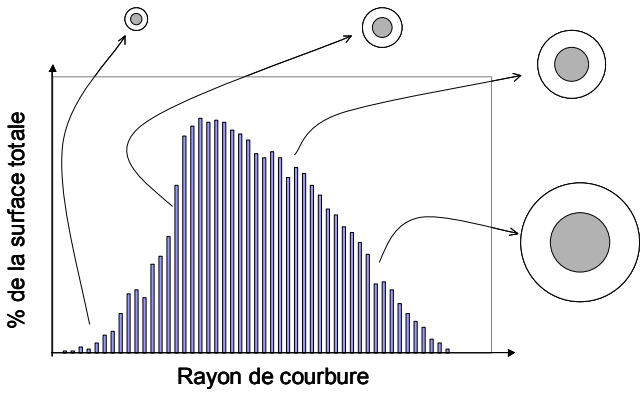


Figure III.12 : *La DRC expérimentale est reproduite par une distribution adéquate de grains sphériques.*

Une concavité apparaît dans la neige quand deux grains sont en contact. Il est impossible de décrire l'évolution d'une concavité sans décrire l'évolution des grains voisins. Le traitement des concavités est donc fondamentalement incompatible avec une description en champ moyen, qui décrit séparément le grain et l'environnement du grain. Des distributions de rayons de courbure (DRC) obtenues par Flin et al. (2003b) par tomographie de rayon X suggèrent que les structures concaves sont nettement moins nombreuses que les structures convexes (Figure III.13).

En gardant à l'esprit que les concavités existent, nous les négligeons donc dans ce modèle. La description géométrique de la neige est sacrifiée délibérément pour pouvoir traiter la diffusion. Les résultats du modèle nous permettrons d'évaluer les conséquences de ces approximations.

i/ Résolution du système d'équations

Diffusion de la vapeur :

Les fluctuations de pression sont supposées suffisamment lentes pour que le champ de pression dans la cavité soit en équilibre quasi-stationnaire. Dans ces conditions, l'équation de la diffusion se résume à l'équation de Laplace :

$$\Delta P = 0 \qquad \text{(III.9)}$$

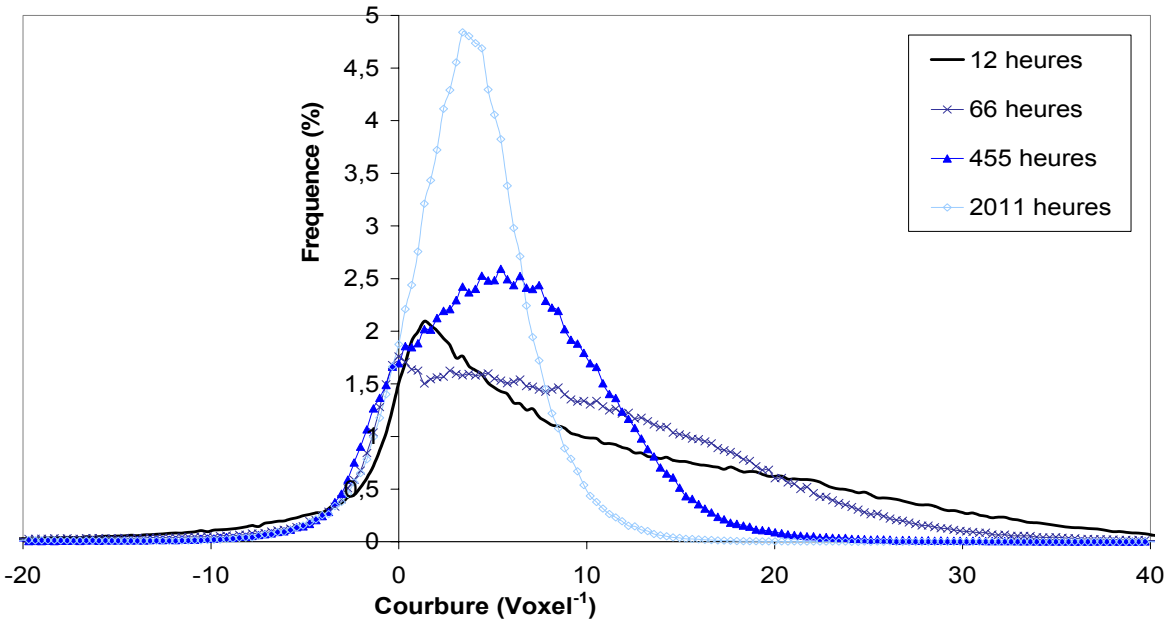


Figure III.13 : *DRC mesurée par Flin et al. (2003b) sur un échantillon de neige à diverses étapes de son évolution isotherme à –2°C. La proportion de structures concaves, de courbure négative, est faible à tout instant. 1 Voxel est égal à 9.82 μm.*

où P est la pression et Δ désigne l'opérateur différentiel « Laplacien ». En coordonnées sphériques, dans un système isotrope, cette équation s'écrit :

$$\frac{1}{r^2}\frac{\partial}{\partial r}\left(r^2\frac{\partial P}{\partial R}\right)=0 \qquad \text{(III.10)}$$

où r est la distance au point courant mesurée depuis le centre du grain. Cette équation s'intègre sous la forme :

$$P(r)=P_\infty+(P_s-P_\infty)\frac{R_c}{r} \qquad \text{(III.11)}$$

où P_s est la pression en surface du cristal et P_∞ est une constante. On pose P_{cav}, la pression de vapeur au niveau de la cavité, pour $r=R_{cav}$. P_∞ est alors :

$$P_\infty=\frac{P_{cav}R_{cav}-P_sR_c}{R_{cav}-R_c} \qquad \text{(III.12)}$$

Le flux de vapeur d'eau exprimé en mole.m^{-2}.s^{-1} qui diffuse vers le grain, φ_d, est donné par la première loi de Fick :

$$\varphi_d=-\frac{D_g}{RT}\nabla P=\frac{D_g}{RTR_c}(P_\infty-P_s) \qquad \text{(III.13)}$$

Où D_g est le coefficient de diffusion de la vapeur d'eau dans l'air, T est la température, R=8,314 J.K^{-1}.mol^{-1} est la constante des gaz parfaits. En combinant (III.12) et (III.13), on obtient :

$$P_s=P_{cav}+\left(\frac{R_c}{R_{cav}}-1\right)R_c\frac{RT}{D_g}\varphi_d \qquad \text{(III.14)}$$

Cinétique de surface :

Les molécules d'eau qui diffusent en phase vapeur doivent ensuite être incorporées dans le grain. Nous décrivons les mécanismes d'incorporation dans le grain par la loi de Knudsen. Le flux de molécules incorporées dans le cristal est alors:

$$\varphi_i = \alpha \frac{P_s - P_{eq}(T, R_c)}{\sqrt{2\pi MRT}} \qquad \text{(III.15)}$$

M=18 g.mol^{-1} est la masse molaire de l'eau. Nous ne connaissons pas l'expression du coefficient de condensation α. La section **III.B.3.a/** suggère néanmoins que les mécanismes d'incorporation en surface ne sont pas limitants. Par défaut, nous supposons α uniforme et constant égal à 1. $P_{eq}(T, R_c)$ est la pression de vapeur d'eau en équilibre sur une surface de glace de rayon de courbure R_c, à la température T.

Equation de Kelvin :

Cette pression d'équilibre est donnée par la loi de Kelvin (équation I.13) :

$$P_{eq}(T, R_C) = P_{eq}(T, \infty) \exp\left[+\frac{2\gamma V_m}{RT}\frac{1}{R_C}\right]$$

Les rayons de courbure des cristaux de neige sont suffisamment petits pour que les différences de pression par rapport à une surface plane soient faibles. Par exemple, avec γ=0,1 J.m^{-2}, V_m=1,96 10^{-5} m^3.mol^{-1} et des structures de 1μm, la sursaturation est égale à 1,7‰ par rapport à une surface plane. Pour faciliter les calculs, on linéarise cette équation par un développement limité :

$$P_{eq}(T, R_C) \approx P_{eq}(T, \infty)\left(1 + \frac{2\gamma V_m}{RT}\frac{1}{R_c}\right) \qquad \text{(III.16)}$$

Taux de croissance :

En régime permanent, le flux de molécules incorporées dans le grain doit être égal au flux de molécules apportées par diffusion : $\varphi_d = \varphi_i$. En combinant les équations (III.14), (III.15) et (III.16), on en déduit :

$$\varphi_i = \frac{P_{cav} - P_{eq}(T)\left(1 + \frac{2\gamma V_m}{RT}\frac{1}{R_c}\right)}{\frac{\sqrt{2\pi MRT}}{\alpha} + \left(1 - \frac{R_c}{R_{cav}}\right)\frac{RT}{D_g}R_c} \qquad \text{(III.17)}$$

Pour un grain sphérique, le taux de croissance est alors donné par :

$$\frac{dR_c}{dt} = \frac{M}{\rho_{glace}}\varphi_I \qquad \text{(III.18)}$$

Les équations (III.17) et (III.18) permettent de calculer le taux de croissance d'un grain sphérique de rayon R_c en fonction de paramètres physiques mesurables.

ii/ Quelques commentaires

L'équation III.17 est très voisine de celle obtenues par Fukuta et Walter (1970), MacKenzie et Haynes (1992) et Nelson et Baker (1996) pour calculer le taux de croissance de particules de glace ou d'eau à partir de la phase vapeur dans les nuages. On peut réécrire ce type d'équation sous une forme très générale :

$$\varphi_i = \frac{P_{source} - P_{eq}}{R_{cinétique} + R_{diffusion} + R_{thermique}} \qquad \text{(III.19)}$$

Dans cette équation, le numérateur représente la force motrice de l'évolution et le dénominateur est une somme de termes qui font obstacle à cette force motrice. Il existe plusieurs différences essentielles entre le manteau neigeux isotherme et l'atmosphère.

- Dans l'atmosphère, la chaleur latente de sublimation ou de condensation ne peut être évacuée que dans l'air environnant. Ce transport de chaleur par diffusion en phase gaz est beaucoup moins efficace que le transport par conduction qui prédomine au sein du manteau neigeux. Comme le terme de résistance thermique est généralement faible dans les nuages (Nelson et Baker, 1996), nous l'avons totalement négligé dans le manteau neigeux.
- La résistance due à la diffusion est plus faible dans le manteau neigeux que dans les nuages, car les distances entre les sources et les puits de vapeur d'eau sont plus courtes. Ceci apparaît dans l'équation III.17, dans le terme ($1-R_c/R_{cav}$) qui représente la densité de la neige. Si la densité tend vers 1, ce terme s'annule et la diffusion n'intervient plus dans les calculs.
- Enfin, les sursaturations ne dépendent pas du tout de la même force motrice. Dans l'atmosphère, la sursaturation imposée aux cristaux par le nuage est généralement beaucoup plus forte que celle qui règne dans le manteau neigeux. Dans notre modèle de manteau neigeux, c'est la neige elle même qui fixe la sursaturation et non pas le milieu extérieur. Nous développons maintenant le calcul de P_{cav}.

iii/ Calcul de P_{cav}

Nous faisons l'hypothèse que la pression de vapeur d'eau dans l'air interstitiel du manteau neigeux est relativement homogène. Des fluctuations apparaissent au voisinage des grains, mais nous supposons que les fluctuations s'atténuent lorsque l'on s'écarte suffisamment des grains. La pression se stabilise alors autour d'une valeur moyenne. La pression de vapeur P_{cav} est fixée à la même valeur pour tous les grains et représente cette pression moyenne : c'est l'hypothèse du champ moyen. Le système évolue en milieu fermé. La quantité de matière perdue par sublimation par les petits grains est donc absorbée par les gros grains par condensation, de telle sorte que le flux total de molécules incorporées dans la phase glace soit nul. Si m_i est la masse de grains de rayon de courbure R_{ci}, cette condition s'écrit :

$$\sum_i \left(4\pi R_{ci}^2 \, \varphi_i \, \frac{m_i}{\frac{4}{3}\pi R_{ci}^3} \right) = 0 \qquad \text{(III.20)}$$

c'est à dire, en remplaçant φ_i par son expression (III.17):

$$P_{cav} \quad \sum_i \left(\frac{m_i}{R_{ci}} \frac{1}{\frac{\sqrt{2\pi M R T}}{\alpha} + \left(1 - \frac{R_{ci}}{R_{cavi}}\right)\frac{R_{ci}}{D_g}} \right) = \sum_i \left(\frac{m_i}{R_{ci}} \frac{P_{eq}(T)\left(1 + \frac{2\gamma V_m}{RT}\frac{1}{R_{ci}}\right)}{\frac{\sqrt{2\pi M R T}}{\alpha} + \left(1 - \frac{R_{ci}}{R_{cavi}}\right)\frac{R_{ci}}{D_g}} \right) \qquad \text{(III.21)}$$

P_{cav} est définie à chaque instant par l'expression (III.21).

Le calcul du taux de croissance étant entièrement analytique, la tâche de l'ordinateur consiste uniquement à calculer la valeur de P_{cav} à chaque pas de temps en fonction de la distribution de masse m_i. Le problème de la diffusion de la matière n'a pas à être résolu numériquement à chaque pas de temps, ce qui raccourcit considérablement les temps de calcul. Nous avons ainsi pu lancer de nombreuses simulations pour tester le modèle.

III.C.1.c/ Résultats

Pour tester ce modèle, nous avions besoin de le confronter à l'expérience. Nous avons bénéficié du travail de Flin et al. (2003b) qui ont obtenu des données de distributions de rayons de courbure par tomographie de rayons X. En particulier, ils ont placé un échantillon de neige en conditions isothermes à –2°C et sa DRC a été relevée à intervalles réguliers. Ce sont les seules DRC de neige dont nous disposions avec une bonne résolution et nous les utilisons largement pour tester ce modèle.

i/ Evolution de la DRC

Les données de Flin et al. (2003b) ont été utilisées pour comparer l'évolution expérimentale de la DRC avec les prédictions du modèle. La DRC d'un échantillon de neige a été mesurée par tomographie, après 11, 66, 455 et 2011 heures d'évolution isotherme à –2°C. L'évolution de la DRC a été simulée à partir de la DRC initiale. Les simulations sont comparées aux courbes expérimentales sur la Figure III.14. L'accord est très bon pour toutes les tailles de grain. Ces résultats suggèrent que le calcul du taux de croissance des grains est valide. Nous en concluons que les processus physiques du métamorphisme sont correctement décrits. En particulier, nous avons fait l'hypothèse que le coefficient de condensation α était égal à 1. Dans cette hypothèse, l'évolution de la DRC est contrôlée intégralement par la diffusion. Cette hypothèse suggère que les phénomènes de surface ne sont pas limitants à –2°C. Pour s'en convaincre, on peut comparer la valeur de $R_{cinétique}$ et $R_{diffusion}$ (équations III.17 et III.21). Pour α=1, avec $D_g \cong 2.10^{-5}$, T=260K, R=8,31 et M=1,8.10^{-2}, on constate que $R_{cinétique} << R_{diffusion}$ pour R_c>6μm. Des structures aussi fines génèrent une surface spécifique supérieure à 5000 cm².g^{-1} et sont clairement minoritaires.

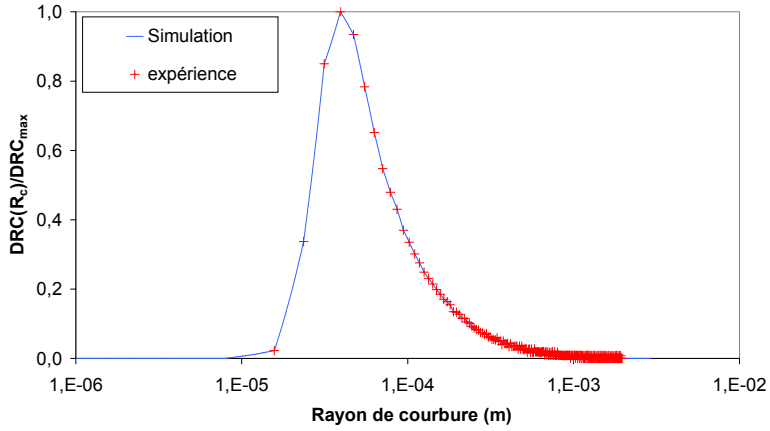
La géométrie exacte des grains de neige et leur arrangement spatial ne semblent pas nécessaires pour prédire de façon satisfaisante l'évolution de la DRC sur une période de 2011 heures, à –2°C. Ces conclusions sont basées sur la seule série de données expérimentales à notre disposition et doivent donc être confirmées. Elles sont cependant très encourageantes, car elles suggèrent que les

flux de vapeur d'eau et la vitesse de croissance des grains peuvent être estimés de façon raisonnable à partir d'un modèle à champ moyen.

ii/ Régime transitoire

La durée du régime transitoire a été estimée en extrapolant l'évolution de la distribution pour des temps très longs. Le régime transitoire prend fin lorsque l'évolution de la surface spécifique suit une courbe d'équation III.7. La simulation prédit que l'échantillon de neige utilisé par Flin et al. n'atteint le régime quasi-stationnaire qu'après 1 million de jours d'évolution à –2°C (Figure III.15). Comme le métamorphisme est plus lent à basse température, il est probable que la durée du régime transitoire augmente quand la température diminue. Cette durée sera donc supérieure à un million de jours pour T<-2°C. La durée du régime transitoire dépend également de la DRC initiale. Un échantillon de neige dont la DRC serait proche de la DRC_{eq} aurait un régime transitoire très court. Si l'on considère que l'échantillon de neige étudié par Flin et al. est un échantillon "normal", avec une DRC standard représentative des neiges naturelles, alors le mûrissement d'Ostwald de la neige doit être traité en régime transitoire.

11 heures



2011 heures

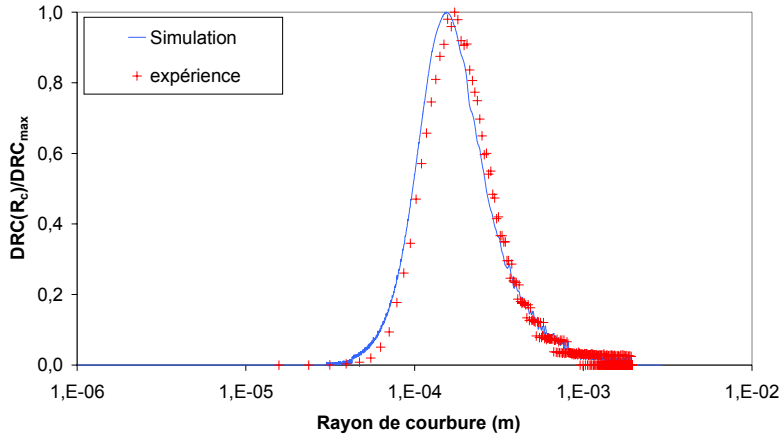


Figure III.14 : *DRC expérimentale mesurée par Flin et al. (2003b) et DRC simulée par le modèle, pour une évolution isotherme à –2°C. L'état initial, après 11 heures d'évolution et l'état final, après 2011 heures d'évolution, sont représentés.*

En régime transitoire, les flux de vapeur d'eau et donc l'évolution des propriétés microphysiques de la neige dépendent de la DRC. C'est vrai en particulier pour la surface spécifique. Il est donc *a priori* nécessaire de mesurer la DRC d'un échantillon de neige avec précision si l'on souhaite prédire l'évolution temporelle de la surface spécifique. En particulier, deux neiges de surfaces spécifiques égales n'ont pas nécessairement la même DRC et leur décroissance devrait être différente. Nos observations expérimentales (**III.B/**) montrent pourtant que la décroissance de la surface spécifique à –15°C de 7 échantillons de neige prélevés séparément, est décrite par la même loi (III.4 + III.6). Nous en concluons que les DRCs des neiges naturelles ne peuvent pas être fondamentalement différentes, sans quoi les évolutions de surface spécifique observées seraient beaucoup plus contrastées. Des mesures complémentaires par tomographie de rayons X doivent permettre de valider ou infirmer cette hypothèse.

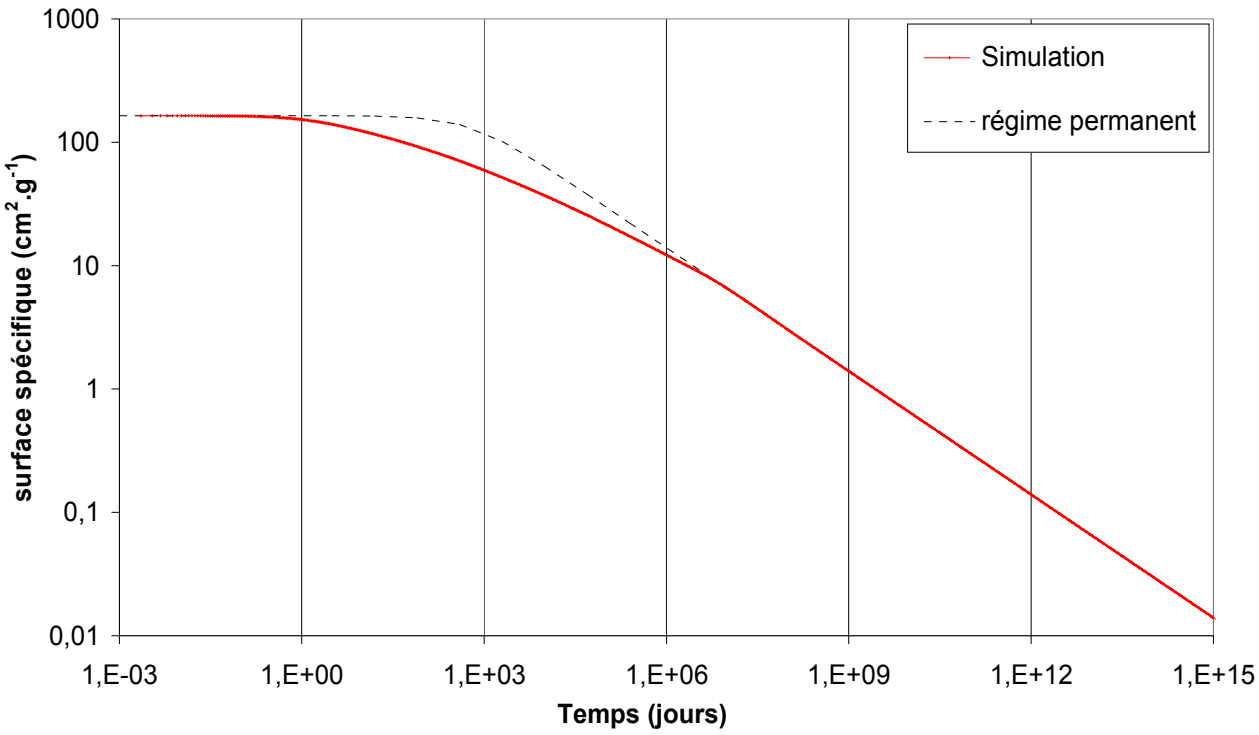


Figure III.15 : *Simulation de la décroissance de la surface spécifique en conditions isothermes, à partir de la DRC de Flin et al. (2003b). La simulation suit la loi III.7 qui caractérise le régime quasi-stationnaire à partir de 1 millions de jours d'évolution simulée.*

iii/ Prédiction de l'évolution de la surface spécifique

La surface spécifique est calculée simplement en divisant la surface totale de la distribution par la masse totale. La Figure III.16 compare l'évolution de la surface spécifique mesurée par Flin et al. avec les prédictions du modèle. Si le modèle reproduit bien l'évolution de la DRC au cours du temps, il ne permet manifestement pas de prédire l'évolution de la surface spécifique. L'hypothèse géométrique grossière qui consiste à assimiler la neige à un empilement de sphères se révèle, sans surprise, trop contraignante. Les grains de neige sont non sphériques. Pour une DRC donnée, la masse de neige est donc systématiquement surévaluée et la surface spécifique totale est sous-estimée. Un facteur de

forme, f, doit donc être introduit dans le calcul de la surface spécifique pour tenir compte de la non sphéricité des grains (cf. **I.A.2.a/** ii/) :

$$SS_{grain} = \frac{3f}{\rho R_c} \qquad \text{(III.22)}$$

Malheureusement, ce facteur de forme n'est sans doute pas constant au cours du temps, car la forme des grains évolue. Ils deviennent progressivement arrondis, ce qu'un modèle sphérique à champ moyen est incapable de reproduire. Cette difficulté compromet la possibilité de prédire précisément l'évolution de la surface spécifique à partir de ce seul modèle.

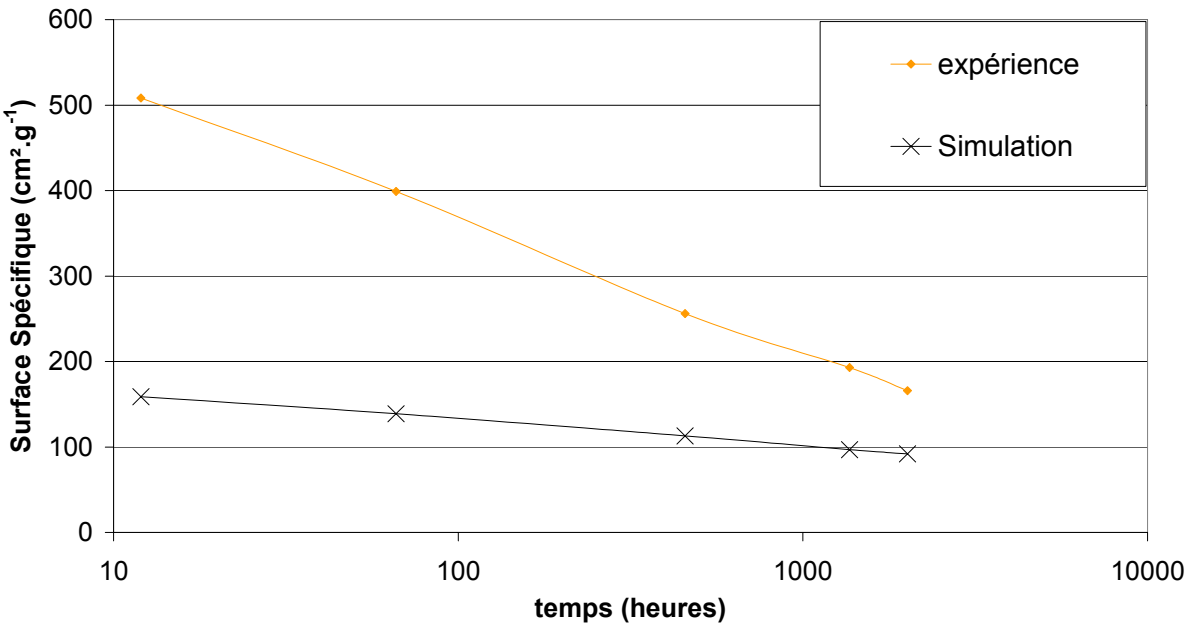


Figure III.16 : *Décroissance de la surface spécifique mesurée par tomographie (Flin et al., 2003b) et simulée par le modèle au cours de l'évolution isotherme à –2°C.*

III.C.2/ Texte intégral

A mean-field model of the isothermal metamorphism of dry snow.

ABSTRACT :

The specific surface area (SSA) of snow is an essential parameter to quantify the exchange of trace gases between the snowpack and the atmosphere. It decreases along with metamorphism, but no model is available to predict its time-evolution. In this work, we have developed a mean-field model of snow metamorphism under isothermal conditions, based on the theoretical framework of transient Ostwald ripening. Snow is described as a distribution of spherical particles, and its evolution is driven by curvature and proceeds by the sublimation of small grains, gas phase diffusion and the growth of large grains. Analytical expressions of the growth rates are obtained.

The model predictions for the evolution of the SSA and of the distribution of radius of curvature (DRC) are compared to experimental data obtain by X-Ray tomography. The model predicts very well the rate of evolution of the particle size distribution, which validates our physical description of isothermal metamorphism. In particular, vapor phase diffusion is rate-limiting. It is stressed that the initial DRC can greatly influence the rate of SSA decrease. Experimental measurements of the rate of SSA decrease suggest that all snow types evolve in a very similar way. It is thus proposed that most natural fresh snows may have similar DRCs. The qualitative effects of temperature, snow density and of the condensation coefficient on the rate of SSA decrease are tested. The calculation of the SSA from the DRC appears delicate and will require a better description of the 3-D geometry of snow.

1/ Introduction

Many scientific fields such as avalanche forecasting, remote sensing, meteorology, climatology or atmospheric chemistry are directly concerned by the structural and microphysical properties of the snowcovers (Colbeck, 1991). Snowpacks are porous materials and their structural features are therefore intimately related to their properties of mechanical strength (Durand, 1999), optical absorption and emissivity (Schwandler et al., 1999), heat and mass transport (Arons and Colbeck, 1995; Albert, 1996), species transport (Albert, 1996) and air-snow interactions (Dominé and Shepson, 2002). Snow properties have to be quantified accurately, but unfortunately they continuously change with time. It is well known that deposited snow undergoes morphological changes (De Quervain, 1958; Colbeck, 1982, 1997; Sokratov, 2001; Dominé et al., 2002; Cabanes et al., 2002), essentially because of the high saturating vapor pressure of ice that allows important water vapor fluxes to take place. The set of processes involved in these shape, size and structure changes is regrouped under the term “metamorphism” and they also need to be understood if one wishes to predict the evolution of the properties of snow.

Metamorphism is the response of a three-dimensional dynamic material, snow, to external constraints such as heat fluxes, temperature gradients, accumulation and wind. A detailed model of metamorphism intended to predict the evolution of all snow properties must be grounded on a proper description of both the geometry of snow and of the physical processes responsible for metamorphism. This ideal model is at present not attainable because of the variety and the complexity of both the physical processes (De Quervain, 1958; Colbeck, 1973, 1980, 1982, 1983a, 1983b; Akitaya, 1974; Raymond and Tusima, 1979; Marbouty, 1980; Brun, 1989; Sturm and Benson, 1997) and the 3D structural features of snow (Colbeck, 1986, 1991; Fierz and Baunach, 2000). As a consequence, the current models concentrate on a given aspect of snow metamorphism and on a given set of snow properties. They try to reproduce satisfactorily this set of features from suitable approximations (Brun et al, 1989, 1992; Jordan, 1991; Brown et al., 1994; Bullard, 1997; Dang et al., 1997; baunach et al., 2001; Flin et al., 2003). These mandatory choices are responsible for a lack of information on the properties of snow that do not coincide with the priorities of the existing models.

The specific surface area of snow (SSA), for example, is the surface area of ice accessible to gases per unit mass of snow. This parameter is of prime importance for the quantification of the air-snow interactions in seasonal snowpacks (Dominé et al., 2002) and recent studies have shown that it decreases from more than 1500 $cm^2.g^{-1}$ to less than 100 $cm^2.g^{-1}$ over a season, because of metamorphism (Legagneux et al., 2002, 2003; Cabanes et al., 2002, 2003). However, no model of snow physics has ever been devoted to applications in atmospheric chemistry and no model is available to predict the evolution of the SSA. This is all the more surprising that the SSA also represents the ability of the snowpack to act as a source or sink of water vapor. This geometrical parameter therefore influences directly the rate of metamorphism (Sokratov, 2001). More generally, the difficulty of describing the 3D properties of snow crystals has not yet been overcome because they are difficult to measure and to include in models. For example, none of the aforementioned models does account for the distribution of radii of curvature (DRC), with one exception (Flin et al., 2003). However The DRC is probably important to model metamorphism, since a large and a small grain do not behave like a pair of grains of intermediate size.

At present, the most complete description of snow geometry and of its evolution during metamorphism has been reported by Flin et al. (2003), who proposed a 3D reconstruction of the structure of snow based on tomographic data. The interest of their model lies in the exact description of the microstructure of snow that yields in particular evolutions of snow SSA and of DRC at various time intervals. The drawbacks of their model are 1/ the great computational time and complexity on a 3D mesh, 2/ a subsequently limited description of the physics of metamorphism that, for example, does not include vapor-phase diffusion and 3/ the need to obtain synchrotron beam time to acquire the necessary tomographic data and 4/ long and difficult data analysis to obtain 3D images. Computing limitations until now prevent from exploiting thoroughly an exact description of snow geometry in models of snow metamorphism. We thus suggest to model the evolution of the SSA and the DRC of snow by other means.

In a previous study (Legagneux et al., submitted), we suggested that the theories of Ostwald ripening in the transient regime could be helpful to model the metamorphism of isothermal snow.

Ostwald ripening designates the coarsening of solid particles in a liquid phase. It is motivated by the minimization of the energy of the system by reduction of the interfacial area. Coarsening occurs by dissolution of small particles, diffusion in the liquid phase and growth of large particles. We emphasized that the physical processes that drive snow metamorphism were very similar. In this paper, a mean-field model based on the physics of Ostwald ripening is presented, where snow is described as a distribution of spherical particles. Our intention is to a see whether the evolution of the SSA and the DRC of snow in isothermal conditions can be reproduced satisfactorily with such an elementary geometrical model, or if a more detailed description of the structural features is necessary.

2/ Model

This model relies on the physical processes involved in the theories of Ostwald ripening and we first recall them briefly.

2.1 Ostwald ripening

Ostwald ripening is concerned with the coarsening of a distribution of particles by exchange of matter through a liquid phase. Lifshitz and Slyozov (1961) and Wagner (1961) first addressed this problem. Their treatment, known as LSW theory, relies on the following hypotheses. i/ The driving force is the minimization of the total interfacial energy. Large particles thus grow at the expense of small particles. ii/ The diffusive transport of matter through the liquid phase is in steady-state. iii/ The particles are spherical, disconnected and the solid volume fraction tends to zero so that the diffusion field around any particle is spherical. iv/ The surface processes of incorporation of molecules into the particles are those of a rough interface, i.e. any molecule that hits the surface of the particle becomes incorporated into the lattice.

Lifshitz and Slyosov (1961) assumed that the diffusion step was rate-limiting whereas Wagner assumed that the surface processes where rate-limiting. In both cases, they demonstrated that the system evolved towards a steady-state regime. This steady-state is characterized by 1/ a particle size distribution (PSD) which is stationary when normalized to the mean grain radius and 2/ the mean grain radius, R_c, that follows a simple law of evolution (1):

$$R_c^n - R_0^n = Kt \qquad (1)$$

where R_0 is the initial mean grain radius at time t=0, n is the growth exponent and K is the growth rate. Wagner‘s hypothesis yields n=2, against n=3 for that of Lifshitz and Slyosov. An analytical expression of K can be derived in both cases.

Many studies extended the field of application of the LSW theory to the case of non-zero fractions of solid (Brailsford and Wynblatt, 1979; Marqusee and Ross, 1984; Akaiwa and Voorhees, 1994), or to non-spherical particles (De Hoff, 1984, 1991). They reached the same general conclusions concerning the characteristics of the steady-state and especially the value of n. They also showed that the stationary PSD and the growth rate K depended on the fraction of solid and on the shape of the

particles. Legagneux et al. (submitted) indicated that an equivalent expression could be derived from (1) that gives the specific surface area SSA of the distribution of particles:

$$SSA = SSA_0 \left(\frac{\tau}{t+\tau} \right)^{\frac{1}{n}} \tag{2}$$

where SSA_0 is the initial SSA at time t=0 and τ is given by

$$\tau = \frac{1}{K} \left(\frac{3f}{\rho_{ice}\, SSA^0} \right)^n \tag{3}$$

In this last expression, ρ_{ice} is the density of ice and f is a form factor assumed constant that accounts for non-spherical shapes.

2.2 Physics

As discussed in Legagneux et al. (submitted), the physics of snow metamorphism are very similar to those of Ostwald ripening, replacing the liquid phase by air and the solute concentration by the partial pressure of water. In fact, isothermal metamorphism is driven by the minimization of the surface area of the ice-air interface (Colbeck, 1980). The vapor fluxes are therefore driven by the pressure gradients induced by the heterogeneities of curvature according to Kelvin's law:

$$P_{sat}(T,R_C) = P_{sat}(T,\infty) \exp\left[+\frac{2\gamma V_i}{RT} \frac{1}{R_C} \right] \tag{4}$$

$P_{sat}(T,R_c)$ and $P_{sat}(T,\infty)$ are the saturating vapor pressures of ice over a surface of radius of curvature R_c and over a flat surface respectively. γ is the interfacial energy of the ice-air interface assumed independent of the crystallographic orientation, V_i is the molar volume of ice, T is temperature and R=8.31 $J.mol^{-1}.K^{-1}$ is the gas constant.

It is now widely accepted that the transfer of matter in the snowpack occurs mainly through the gas phase (Colbeck, 1982). The fluxes of water vapor can be decomposed in two steps: i/ the grains undergo sublimation / condensation cycles and ii/ the water molecules diffuse in the gas phase from one grain to another. The steady-state approximations applies to the diffusion field, so that it verifies the Laplace's equation (5):

$$\Delta P = 0 \tag{5}$$

This is again consistent with the physics of Ostwald ripening. Vapor diffusion and surface kinetics are modeled by Fick's (6) and Knudsen's (7) laws, respectively:

$$J_d = -\frac{D_g}{RT} \nabla P \tag{6}$$

$$J_s = -\alpha \frac{P_s - P_{sat}(T,R_c)}{\sqrt{2\pi R T M_W}} \tag{7}$$

J_d is the molar flux of water vapor that diffuses in response to a pressure gradient ∇P, D_g is the diffusion coefficient of water molecules in air. J_s is the molar flux of water vapor that is incorporated into the

crystal, M_W is the molar mass of water, P_s is the partial pressure of water at the crystal surface. α is the condensation coefficient, that represents the ratio of molecules effectively incorporated into the ice matrix to these that impinge on the surface of the grain.

The value of α is essential to quantify the kinetics of the surface processes that rule the incorporation of water vapor molecules into bulk snow. It strongly depends on the nature of the ice-air interface and on the growth mechanism. If the interface is rough, as assumed in Ostwald ripening theories, α=1. Following Nelson and Knight (1998), ice crystals probably grow mostly by layer nucleation. Analytical expressions of α exist for stepped growth on flat faces by layer nucleation. In the snowpack, however, some grains are facetted, some are rounded and others are partially facetted and partially rounded (Colbeck, 1982; Dominé et al., in press). Moreover, other mechanisms such as growth from spiral steps cannot be totally excluded (Colbeck, 1983; Dominé et al., in press). Consequently, no general expression of α is presently available that would apply during growth and sublimation, for both facetted and rounded grains, in a large range of temperatures and supersaturations. Awaiting more information, we use here α =1.

Finally, growth or sublimation generate latent heat fluxes that must be evacuated to avoid surface warming or cooling. They cannot be neglected for growth in air where the heat fluxes must be evacuated through the gas phase. Brown et al. (1994) did not neglect them in the snowpack, but they also considered that heat was removed through the gas phase. We choose to neglect them, considering that i/ the isothermal evolution is very slow and thus the heat fluxes are very small and above all that ii/ the ice lattice in the snowpack evacuates heat efficiently.

2.3 Geometry

The general framework of Ostwald ripening appears to describe well most aspects of the physics of snow metamorphism, but it does not describe the geometry of snow. In particular, the PSD that characterizes a distribution of spherical particles obviously does not apply to the 3D network encountered in snow. Some PSDs can be defined in snow from stereological measurements (Perla et al., 1986), but they clearly suffer from large approximations on crystals shapes and orientations. Moreover, we may wonder what the definition of the grain radius really is in the case of fresh snow. The DRC gives the very same information as the PSD for a distribution of spherical particles. However, the DRC unlike the PSD can also be defined and determined experimentally for snow, for example from 3D tomography (Brzoska et al., 1999; Lundy et al., 2003). In what follows, we will therefore consider the DRC of snow, and use it as the equivalent of the PSD in our use of the theory of Ostwald ripening.

The general problem of the 3D representation of a real material has two usual solutions. One of them is to represent a portion of space in three dimensions and to solve the equations on this sample which is considered representative of the overall medium. This option has been used frequently to model Ostwald ripening because spherical non-connected particles are fully represented by their radius and the coordinates of their center (Voorhees and Glicksman, 1984; Marqusee and Ross, 1984; Marder, 1985; Akaiwa and Voorhees, 1994). In fact, the spherical shape allows to solve the equations

of diffusion through simplifying approximations. The spatial resolution and statistical soundness of the model are then limited by the computer performance and the computational time. The other solution consists in averaging the properties of the medium to impose the same averaged environment to all grains. The growth rate of a given grain is then evaluated independently from its immediate environment, implicitly assuming that statistically unlikely events are not amplified (Brailsford and Wynblatt, 1979; Stevens and Davies, 2002).

Describing in detail the 3D geometry of snow, as done by Flin et al. (2003), belongs at first sight to the first category of solutions. In the case of snow, however, a continuous matrix must be represented. Grains are interconnected and non-spherical, which prevents the use of simplifying approximations to solve the equations of diffusion. Moreover, the size of the structures encountered in snow ranges from a few microns to a few millimeters and this imposes to compute the equations over a 3D mesh with a high resolution. As a consequence and in order to reduce the computational time, Flin et al. at present do not solve the equations of diffusion. They actually calculate the growth rates from mean field calculations where diffusion and surface kinetics are not accounted for.

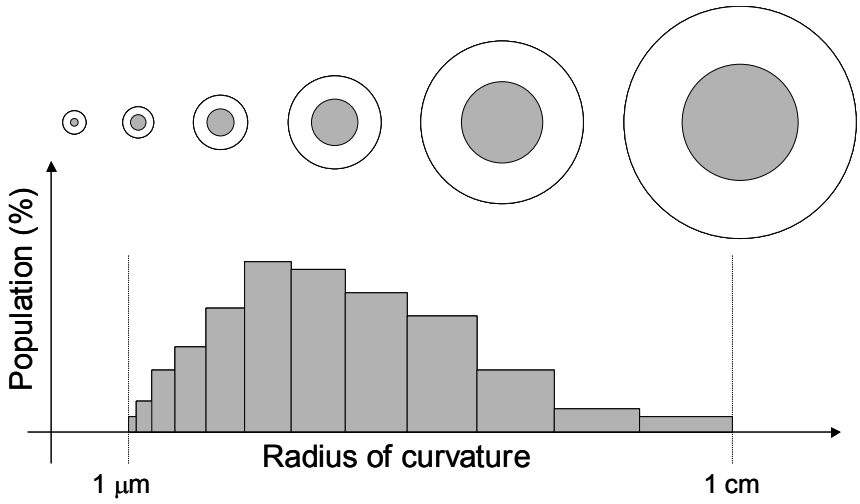


Fig.1: *Description of snow as a distribution of spherical particles of radius R_c placed at the center of spherical cavities of radius R_{cav}. R_{cav} proportional to R_c. Grain radii range from 1μm up to 1cm. The width of each size class is proportional to its mean grain radius.*

The model presented here is a mean field model derived from that of Brailsford and Wynblatt (1979). Fig.1 illustrates the geometrical hypothesis. Snow is assimilated to a distribution of spheres of various radius. The size width of a given class of grains is proportional to the grain radius to minimize the computational time. The particle size distribution accounts for grain sizes between 1 μm and 1 cm in agreement with snow crystals observations by scanning electron microscopy (SEM) that scarcely detected smaller or larger structures (Legagneux et al., 2003; Dominé et al., in press). In the model, each ice sphere is surrounded by a spherical cavity whose radius R_{cav} is adjusted to the grain radius R_c to reproduce the experimental density:

$$R_{cav} = R_c \left(\frac{\rho_{ice}}{10^3 \; d_{snow}} \right)^{\frac{1}{3}} \tag{8}$$

where ρ_{ice}=917 kg.m^{-3} and d_{snow} is the dimensionless snow density. The model deals with a distribution of spherical particles characterized by a DRC subjected to the general rules of Ostwald ripening and its simulations will be compared to experimental results represented by DRCs.

We are aware that spherical grains in spherical cavities cannot represent concave structures such as holes or necks that exist in snow. Holes can probably be neglected since these structures are quite rare and should disappear quickly according to Kelvin's Law. This is consistent with our observations of snow by SEM. On the other hand, necks are numerous and develop during metamorphism. Modeling necks requires at least a cylindrical diffusion field for which no analytical solution exists. Necks are topological features that cannot be defined independently from the touching grains that create them. Their evolution is intricately associated to that of the convexities that bound it. Accounting for necks is thus fundamentally incompatible with the principle of our model, namely separating the grain from its direct topological environment. It cannot be reconciled with the drastic simplification of a spherical symmetry. Estimating the effect of neglecting concavities will be the first goal of the model validation.

2.4 Growth rates

The huge interest of a spherical model is the possibility of calculating analytically the growth rate of a single grain. We define P_{av}, the partial pressure of water in the immediate vicinity of the cavity wall. The pressure field in the cavity is deduced from equations (5) and (8):

$$P(r) = \frac{P_{av} R_{cav} - P_s R_c}{R_{cav} - R_c} + \frac{R_c}{R_{cav}} \left(P_s - P_{av} \right) \tag{9}$$

with P(r) and P_s the pressures at distance r from the grain's center and at the surface of the grain. The diffusive flux towards the grain is then derived from (6) and (9). The flux of molecules eventually incorporated into the crystal is given by (4) and (7). The equality between these fluxes finally yields the growth rate (10):

$$\frac{dR_c}{dt} = \frac{M_W}{\rho_{ice}} \frac{P_{av} - P_{sat}(T) \left(1 + 2 \frac{\gamma V_L}{R T R_c} \right)}{\frac{\sqrt{2\pi M R T_S}}{\alpha} + \left(1 - \frac{R_c}{R_{cav}} \right) \frac{R_c}{D_g} R T} \tag{10}$$

Equation (10) can be interpreted as the ratio of the maximal flux of molecules, given by the Knudsen law, to a sum of terms that impede this flux. It is very close to that obtained by Nelson and Baker (1996) for the growth rate of ice crystals in the atmosphere, with three differences. i/ the super-saturations in isothermal snow are driven by Kelvin's Law instead of thermal gradients, ii/ the separation between grains is much higher in clouds than in deposited snow so that the corresponding cavity radius is infinite and iii/ heat removal in clouds is essentially via the gas phase and this adds a term of thermal impedance to the denominator.

The growth rate of a given grain depends on the pressure imposed beside the cavity wall, P_{av}. The choice of P_{av} is an important feature of this model. It arises from the condition of mass conservation. P_{av} is taken as identical for all grains. It is set at any time in such a way that the sum of the individual gains and losses of mass on the overall distribution equals zero:

$$\sum_i \left(N_i \, S_i \, \frac{d R_{ci}}{d t} \right) = 0 \tag{11}$$

The label "i" identifies the class of grains of radius R_{ci}, N_i is the number of grains of radius R_{ci} and S_i is the surface area of a given grain of radius R_{ci}. Combining (10) and (11) yields P_{av}:

$$P_{av} = \frac{\sum_i N_i \, S_i \, A_i}{\sum_i N_i \, S_i \, B_i} \tag{12}$$

A_i and B_i are constant functions of R_{ci} whose exact expressions have no particular interest in what follows. As the grains grow or shrink, the shape of the DRC evolves, the N_i change and consequently P_{av} changes. The growth rate of any grain is determined at any time by the average pressure P_{av}, and therefore by the shape of the overall DRC.

2.5 Procedure

The possibility of solving analytically the system of equations results in very short computational times. The following steps are repeated at each iteration:

A/ The average pressure P_{av} is calculated from the DRC.

B/ The gain or loss of mass is deduced from equation (9) in each class of grain size.

C/ The DRC is modified to account for this mass change and for growing/shrinking grains that pass in the upper/lower class.

3/ Results and discussion

This spherical mean-field model allows to calculate analytically the growth rate of a grain of any size, independently from its immediate environment. The condition of matter conservation yields the determination of the average pressure of water vapor P_{av} which drives the growth. This already suggests that the shape of the DRC may greatly impact the growth rates. Before we discuss this more precisely, the validity of the model must be tested on real data to ensure that the geometrical approximations are not invalidating.

3.1 Validation

The concave microstructures act as sinks of water vapor and should qualitatively lower the average vapor pressure P_{av}. They are not accounted for in the model but their proportion can be evaluated from 3D tomographic observations of snow. Figure. 2 reproduces the data from Flin et al (2003b) of the

curvature distribution of a natural fresh snow sample from the French Alps, after 12, 66, 455 and 2011 hours of isothermal evolution at –2°C. Concave structures are obviously much less frequent than convex ones at any time and the evolution of their distribution does not show any clear trend. We estimate from this set of data that more than 85% of the structures have a positive curvature. Neglecting the concave structures therefore moderately affects P_{av} and consequently leads to a probably modest underestimation of the water vapor fluxes.

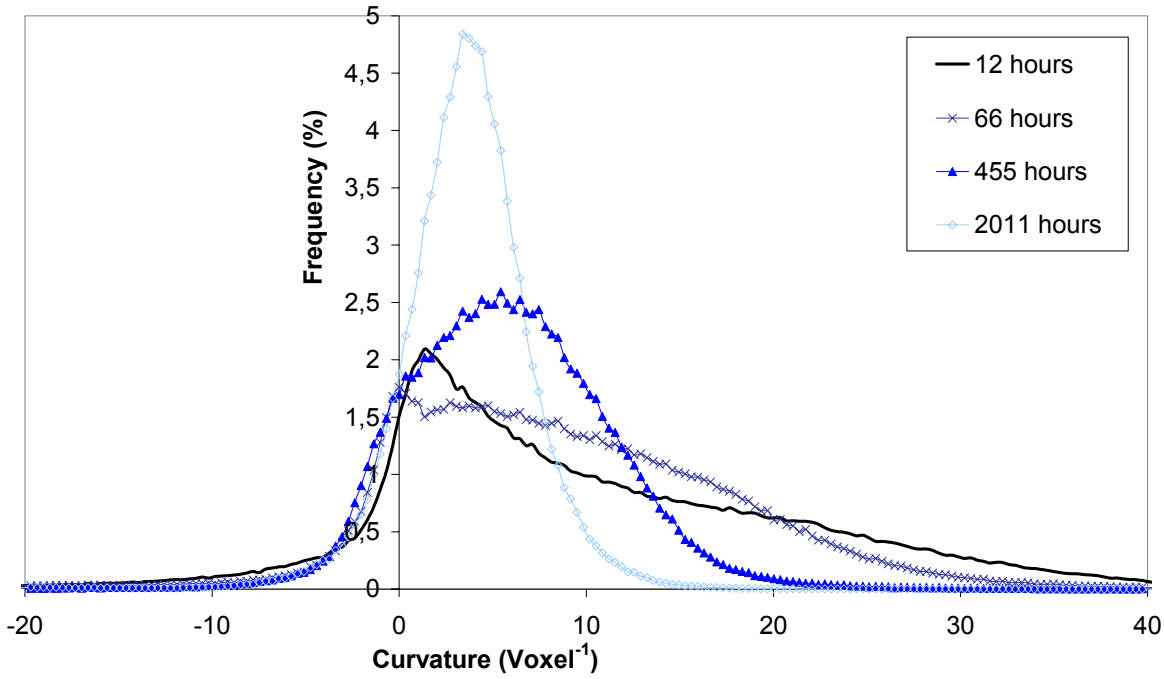


Fig.2: *Curvature distribution of snow at given times during isothermal experiment at –2°C (data from Flin et al., 2003b). Concave structures (negative curvature) are less frequent than convex structures (positive curvature). 1 Voxel = 9.82 μm.*

The same set of data is again used to test the validity of the model by checking its ability to reproduce the evolution of the experimental DRC. We used as input data in our model the distribution of spherical particles with the very same DRC that was measured by Flin et al. at time t_1=12h, using only the convex part. The evolution of this initial set of data was simulated and the curvature distributions obtained after 66, 455 and 2011 hours were compared to the corresponding experimental curves (Figure. 3). The agreement is remarkably good owing to the drastic simplification of the geometrical description. Even after 2011 hours, no significant bias is observable between the simulated and observed curves.

However, this agreement could be only apparently good. Large structures are not numerous at the beginning of the experiment and large errors in their population could pass unnoticed when plotted in a linear scale. Since these large structures become predominant as the evolution goes on, small differences in their populations at short times would produce large errors in the curvature distributions at long times (Snyder et al., 2000). Fig. 4 thus shows the same curves in logarithmic scale to ensure that the populations of very large grains are also well reproduced at any time. The good agreement is confirmed for any grain size. If systematic errors are actually introduced by the geometrical mean-field

approximation, their effect is not visible on the DRC after 2011 hours evolution and drastic morphological changes, as detailed in Flin et al. (2003).

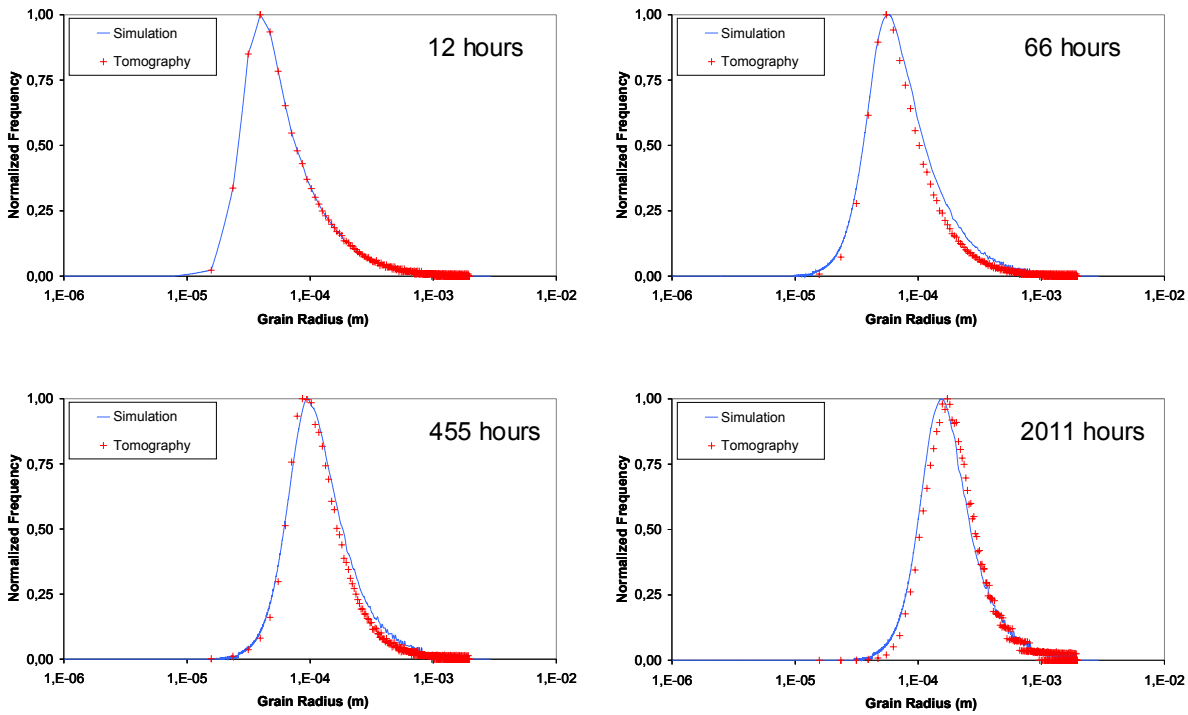


Fig.3: *Simulated DRCs from this model (full line) and experimental DRCs (dotted line) from Flin et al. (2003b) in semi-log coordinates, after 12, 66, 455 and 2011hours of evolution at –2°C. The simulation is initialized with the DRC measured at t=12 hours.*

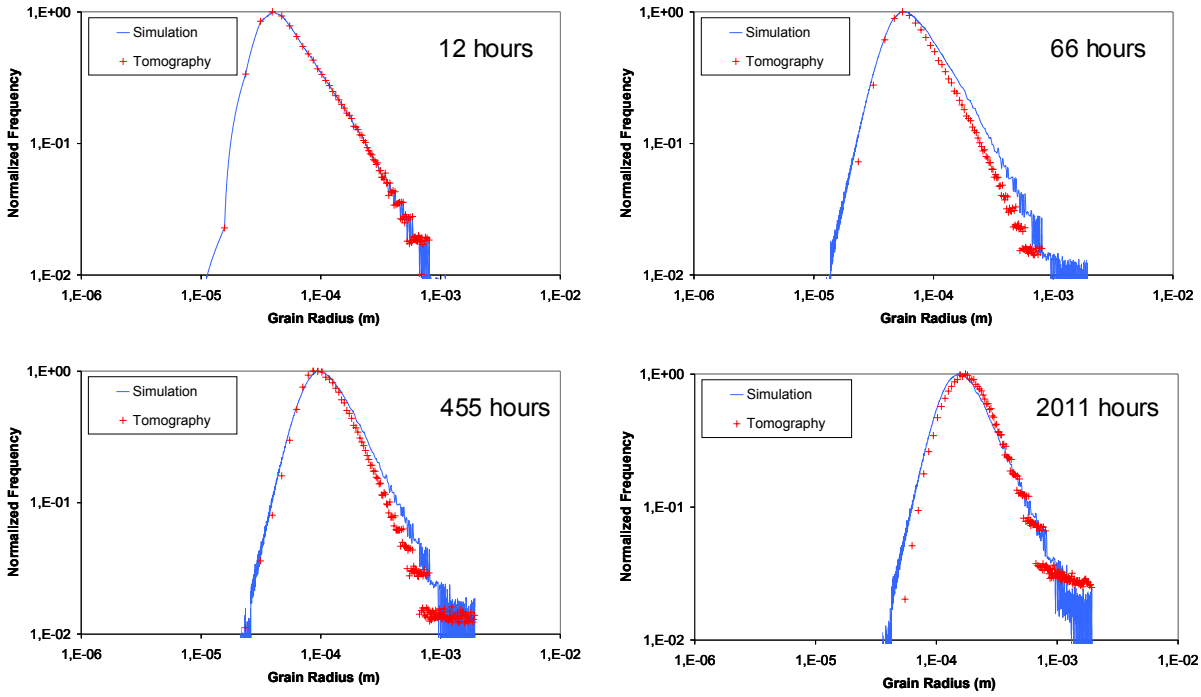


Fig.4: *Same as* Fig.3 *in log-log coordinates. The normalized frequencies can be compared for large and small grains.*

This could not be confirmed on other experimental data because of the difficulty to obtain tomographic data. It seems however unlikely that such an agreement could be fortuitous. We rather interpret it as an evidence that the description of the physics is suitable to predict the evolution of the DRC and the water vapor fluxes between the snow structures. In particular, this implicitly means that the somewhat arbitrary choice of the condensation coefficient α=1, yields correct values of the growth rate. According to our simulations, the surface processes are not rate-limiting under these conditions. The water vapor fluxes are satisfactorily described by gas-phase diffusion driven by the DRC and independently from the actual 3D geometry which is not reproduced.

3.2 Transient regime

It has been emphasized in section 2.3, that the shape of the DRC determines P_{av}, thus the growth rate of an individual grain and finally the evolution of the DRC itself. According to Ostwald ripening theories, the normalized DRC should finally reach the stationary shape that characterizes the steady-state regime. We recall that equation (2) gives analytically the rate of SSA decrease during the steady-state regime, which is not possible within the transient regime. It is therefore important to test how long time is required to reach the steady-state. In this section, we try to evaluate the duration of the transient regime as follows.

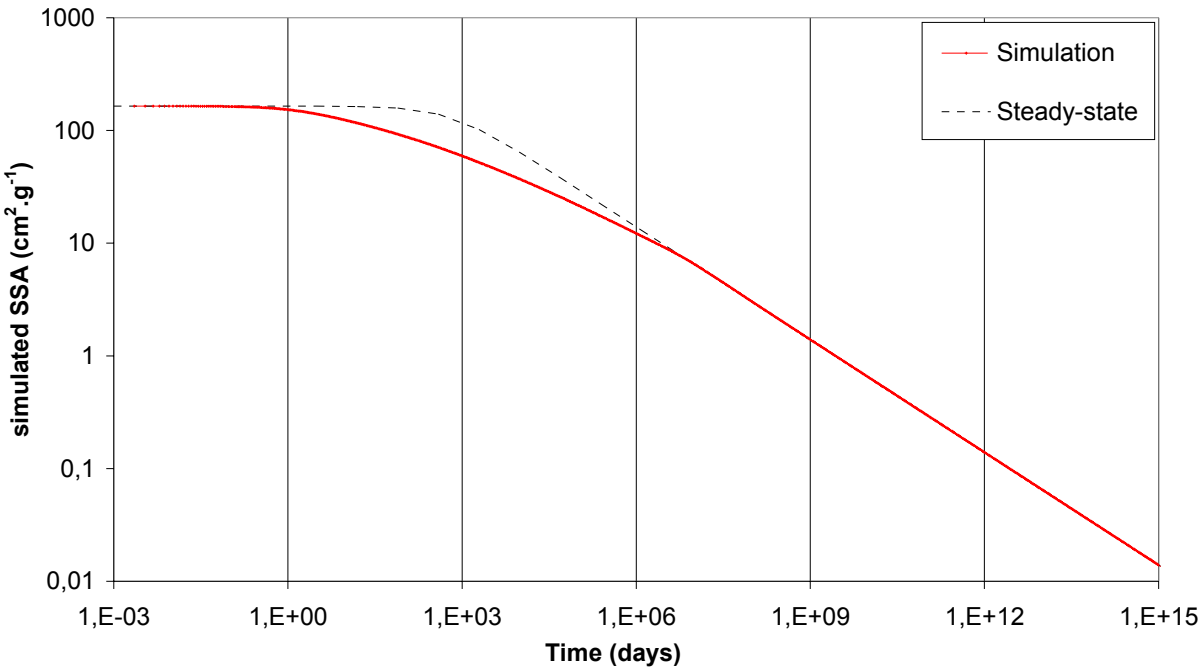


Fig.5: *Solid line: simulated curve of SSA decrease with the initial DRC from Flin et al. (2003b). Dashed line: best fit with equation (3) that describes a steady-state evolution.*

The evolution of the SSA of any real DRC, SSA_{real}, differs from the evolution of the SSA of the steady-state DRC, SSA_{SS}, until the end of the transient regime. The two curves of evolution merge at the end of the transient regime and this yields its duration. In the steady-state, SSA_{real} evolves just like SSA_{SS} and follows equation (2). SSA_{real} can be obtained from experimental or simulated data and the asymptotical

trend at long times of evolution can be fitted to equation (2), to determine the parameters SSA_0, n and τ. SSA_{SS} is then obtained by extrapolating equation (2) to short times. This method was applied to the initial DRC of Flin et al. (2003b).

The evolution of their DRC was simulated for extremely long times and the curves of SSA_{real} and SSA_{SS} were derived as explained above (Fig.5). The transient regime is clearly visible and it lasts more than 1 million days according to these simulations. This comforts the assertion from Legagneux et al. (submitted) that steady-state theories of Ostwald ripening cannot be used to model the SSA decrease of isothermal snow over realistic time scales.

3.3 Effect of the DRC on the rate of SSA decrease

Natural fresh snows show variable crystal shapes and supposedly variable DRCs that should approach differently the steady state. As was shown above, the rate of SSA decrease depends on the DRC. Unfortunately, it is difficult to obtain tomographic data since synchrotron beam time must be obtained. In any case, this technique is prohibited for routine measurements. On the contrary, it is fairly easy to measure the SSA of a snow sample. Legagneux et al. (2003, submitted) studied experimentally the evolution of the SSA of snow under isothermal conditions. They showed that it followed a simple logarithmic equation:

$$SSA = B - A \ln(t + \Delta t) \qquad (13)$$

where A, B and Δt are adjustable parameters. B was then shown to be close to the initial SSA when t=0. They obtained an empirical linear relationship between A and B for a given temperature and they suggested that this might be enough to predict reasonably well the evolution of the SSA from the only determination of its initial value. This suggests that the effect of the DRC on the rate of evolution of the SSA is probably limited, or on the contrary that all natural snows have similar DRCs. We thus made simulations to evaluate the sensitivity of the model on the initial DRC.

Lognormal initial DRCs of different widths where generated. The width increases with the geometric standard deviation of the log-normal distribution, sigma. The sigma values 1.1; 1.4; 1.6 and 1.8 where investigated (Fig.6). The position of the maximum of the log-normal distribution is the second adjustable parameter. It was adjusted so that all distributions had the same initial SSA: SSA_0=1600 cm².g^{-1}. All simulations were run with the same set of parameters. These conditions define a single steady-state DRC. The corresponding asymptotic trend of SSA decrease was fitted by equation (3) with constrained values of SSA_0=1600 cm².g^{-1} and n=3. Fig.7 shows the SSA evolutions in semi-logarithmic coordinates where the steady-state curve is represented as a dotted line. All curves follow different paths until they join at very long coarsening times. As shown on Fig.8, the shapes of DRCs cannot be distinguished at very long coarsening times, since all the DRCs become identical to the steady-state DRC.

The transient regime lasts from a few days up to a few years with the generated DRCs. Broad DRCs cause high curvature and vapor pressure gradients and the small grains sublimate quickly. This explains why their SSA initially decreases rapidly. On the contrary, the large grains do not transform quickly and in any case they do not shrink. This part of the DRC will therefore remain different from that

of the steady-state DRC until all other grains have grown sufficiently and this is why the broad DRCs have long transient regimes.

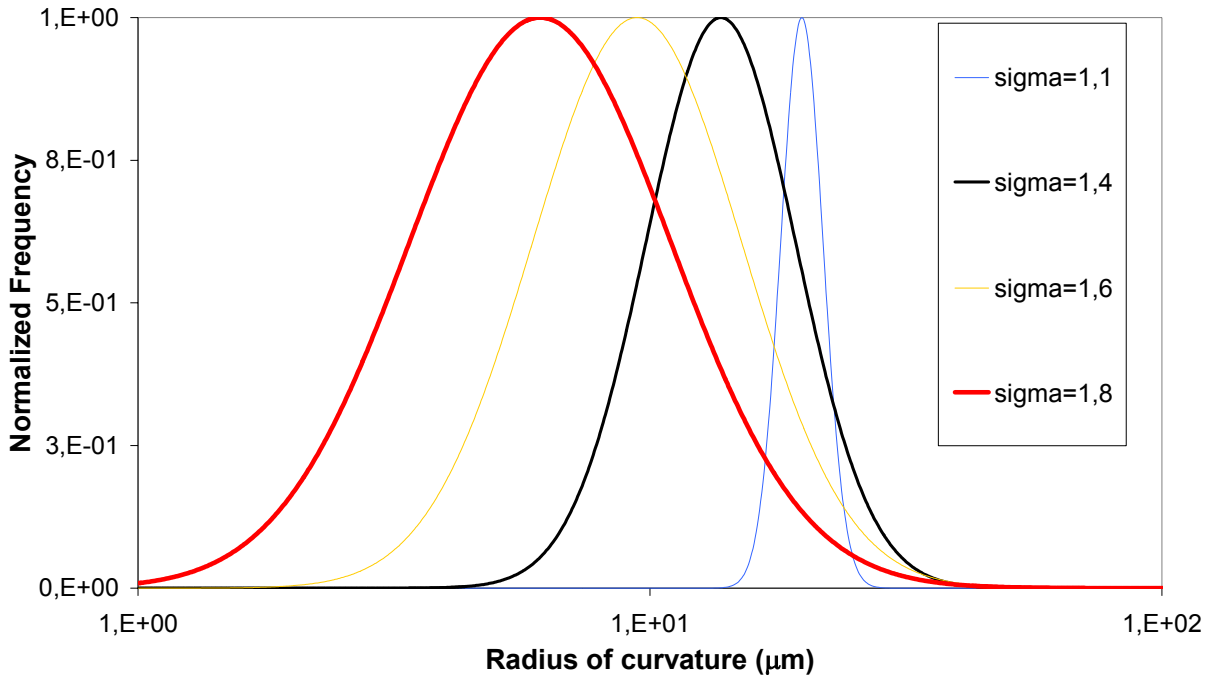


Fig.6: *Log-normal DRCs of identical initial SSA=1600 cm².g^{-1}.*

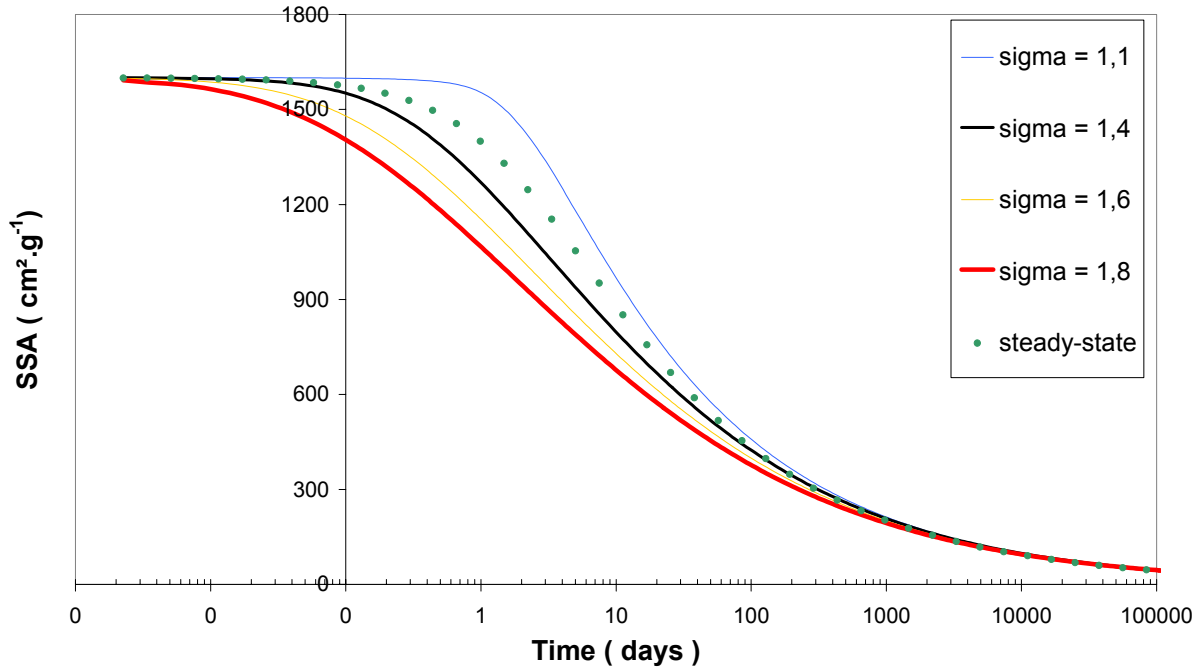


Fig.7: *Simulation of the SSA decrease for the initial DRCs plotted in Fig.6. Dotted line : best fit of the asymptotical evolution with equation (3) that describes a steady-state evolution.*

As long as the steady state has not been reached, Fig.7 shows that very large variations can be observed between the SSA evolutions. After 5 days, the SSA ranges from 800 up to 1200 cm².g^{-1}, after 20 days from 570 up to 770 cm².g^{-1} and after 100 days, from 370 up to 450 cm².g^{-1}. This represents respectively 40%, 30% et 18% of variability between the simulated curves. The immediate consequence is that, if natural snows have highly variable DRC$_s$, the knowledge of the initial SSA alone does not yield the accurate prediction of its isothermal evolution for "short" times. Unfortunately, this is precisely the time interval of interest for studies of seasonal snow-packs and especially for atmospheric applications.

The effect of the DRC on the rate of SSA decrease is real. It has been evaluated with a restricted set of initial DRCs of log-normal shape and showed a significant variability at short times. This variability in the rate of SSA decrease remains however quite low, owing to the large differences imposed between the initial DRCs. On the other hand, the very similar trends observed in the SSA decrease of natural snow samples (Legagneux et al., 2003, submitted) suggest that the DRC of natural snow is not all that variable. If most natural snows can be characterized by a single DRC, we may speculate that this model could estimate satisfactorily the rate of SSA decrease under various conditions of temperature and density, from the simple determination of the initial SSA. However, as we shall see in the next section, another fundamental difficulty is introduced by the description of snow as a distribution of spheres, that prevents us to reach this goal.

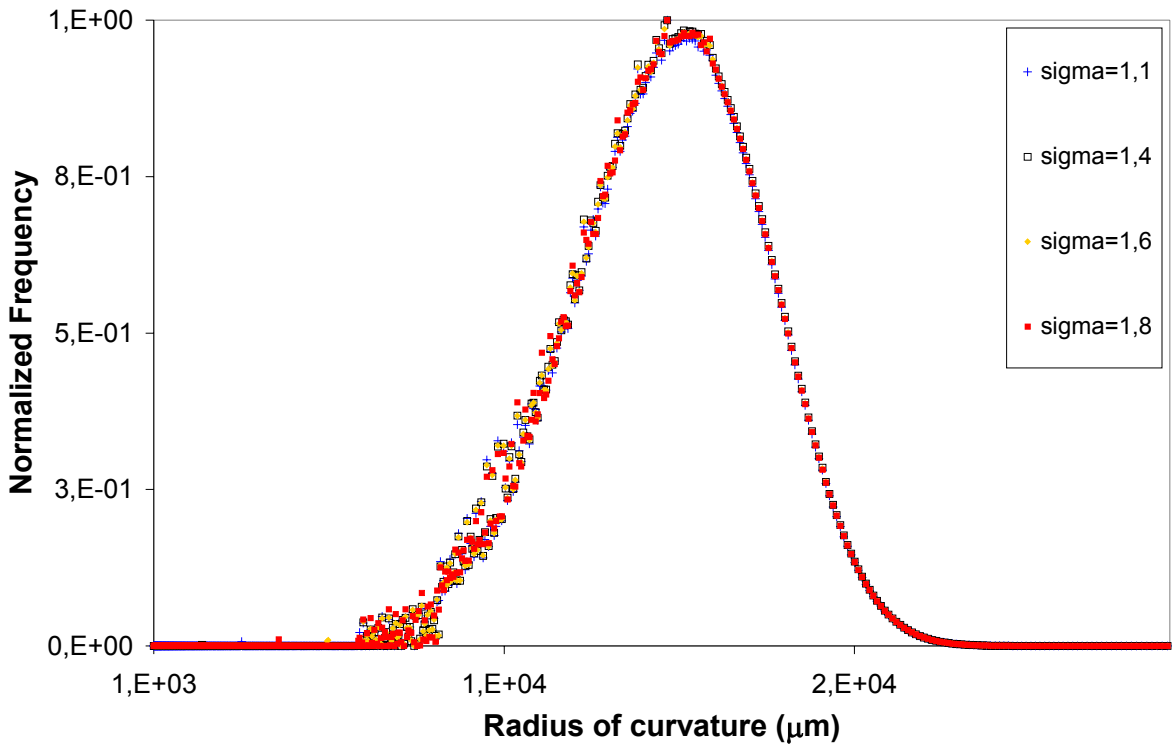


Fig.8: *DRCs obtained from the initial log-normal DRCs of* Fig.6*, after 10 million days of simulated evolution. All DRCs are identical.*

3.4 SSA and geometry

The DRC is essential to model accurately the decrease of the SSA. The experimental DRCs from Flin et al. (2003b) are again the only ones available to us and fortunately, they also calculated the decrease of the SSA from their tomographic data. We can then compare their experimental SSA decrease with our simulations. The specific surface area is calculated as the ratio of the total surface area to the total mass of the distribution of grains. The simulated and experimental curves of SSA decrease are given in Fig.9. A large gap separates the two curves from the beginning until the end of the experiment. Since the evolution of the shape of the DRC is adequately reproduced, this means that the mass is largely overestimated in our model. The reason obviously lies in the spherical approximation. The spherical shape guarantees in fact the maximum inner volume for a given surface area. But snow, especially fresh snow, does not consist of disconnected spheres and a shape factor should be introduced to correct the SSA.

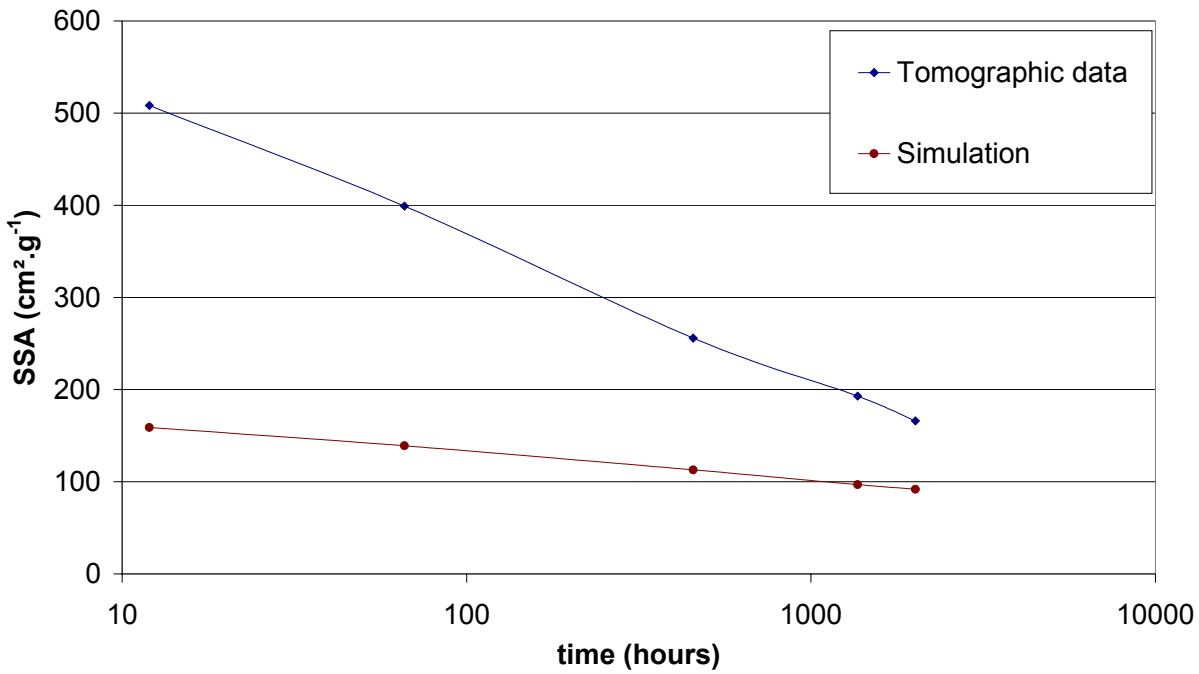


Fig.9: *SSA decrease of snow during isothermal conditions at –2°C from simulations (this model) and tomography (data from Flin et al., 2003b).*

The question is: ”how should this shape factor be determined?”. If the DCRs of all snow types are similar enough, a calibration could be done once and for all on the basis of tomographic observations. However, it is probably not so straightforward. In fact, the grains round off during metamorphism and get closer from the spherical shape. This must affect the shape factor that should vary with time. Consistently, the simulations underestimate the SSA by a factor of 4 at the beginning of the experiment and by a factor of 3 after 2011 hours. Moreover, the mass is probably more overestimated for structures of high radius of curvature, such as facetted crystals, than for structures of low radius of curvature. The shape factor thus probably varies with the size of the structures.

The determination of the SSA from the DRC, cannot arise from a coarse geometrical model and thus no prediction of the evolution of the rate of SSA decrease can be made. However, the physics of isothermal metamorphism seem to be properly described, so that the qualitative effect of parameters such as the temperature T, the snow density d_{snow} or the condensation coefficient α can be investigated.

3.5 Effect of T, d_{snow} and α on the rate of SSA decrease

The effect of these 3 parameters has been tested on artificial DRCs generated with a log-normal profile. All parameters were set to a given level and the factor of interest was allowed to vary among a range of value typically encountered in natural conditions. The temperature range studied is from 233 K to 271 K, the snow density from 0.01 to 0.4 and the condensation coefficient from 1.e-5 to 1. The curves of SSA decrease are presented in Fig. 10, 11 and 12 respectively.

Effect of temperature.

The effect of temperature T is visible in log-log coordinates as a translation of the curve along the time-axis (Fig.10). This means that the value of n is constant equal to 3 and that τ decreases with T. The dependence of τ with T according to these simulations is exponential. The increase in the rate of decrease of the SSA with temperature can be attributed to the exponential dependence of the saturating vapor pressure of water with temperature.

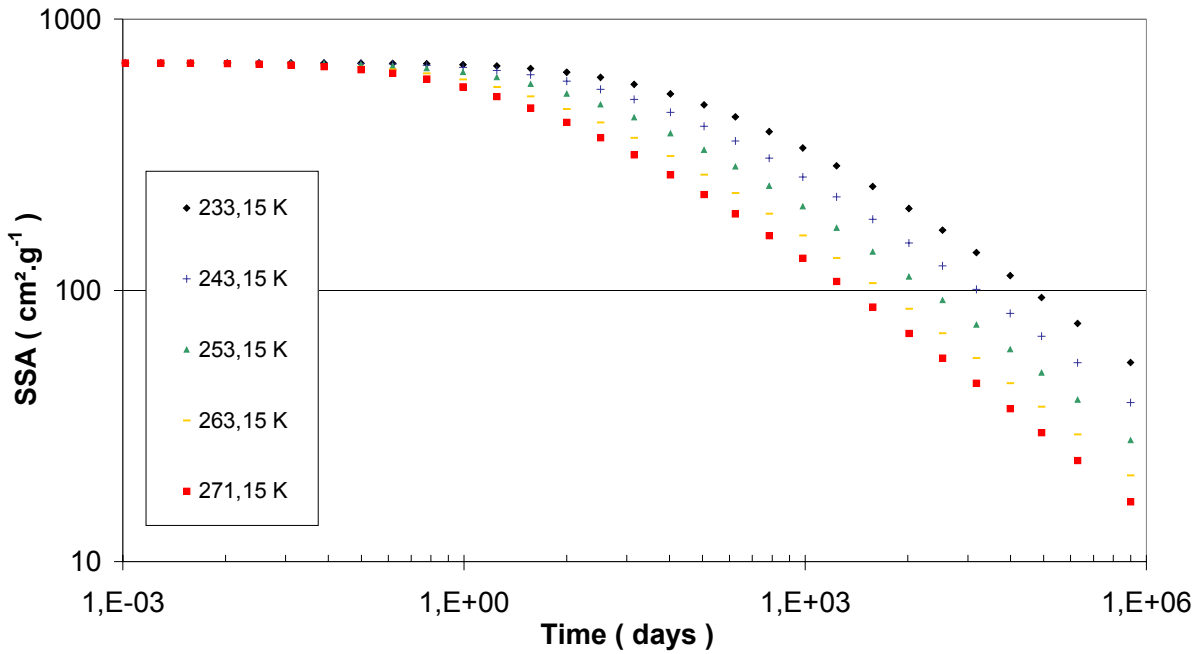


Fig.10: *Simulated effect of the temperature on the evolution of the SSA, in log-log coordinates.*

Effect of the snow density.

The effect of the density of snow on the SSA decrease is visible on Fig.11. However, the magnitude of this effect is less important than that of the temperature. On the other hand, the dependence of τ with d_{snow} is not exponential but follows a power law. When the density increases, the sinks and sources of water vapor get closer to each other, which reduces the diffusion length and increases the rate of transfer of water vapor.

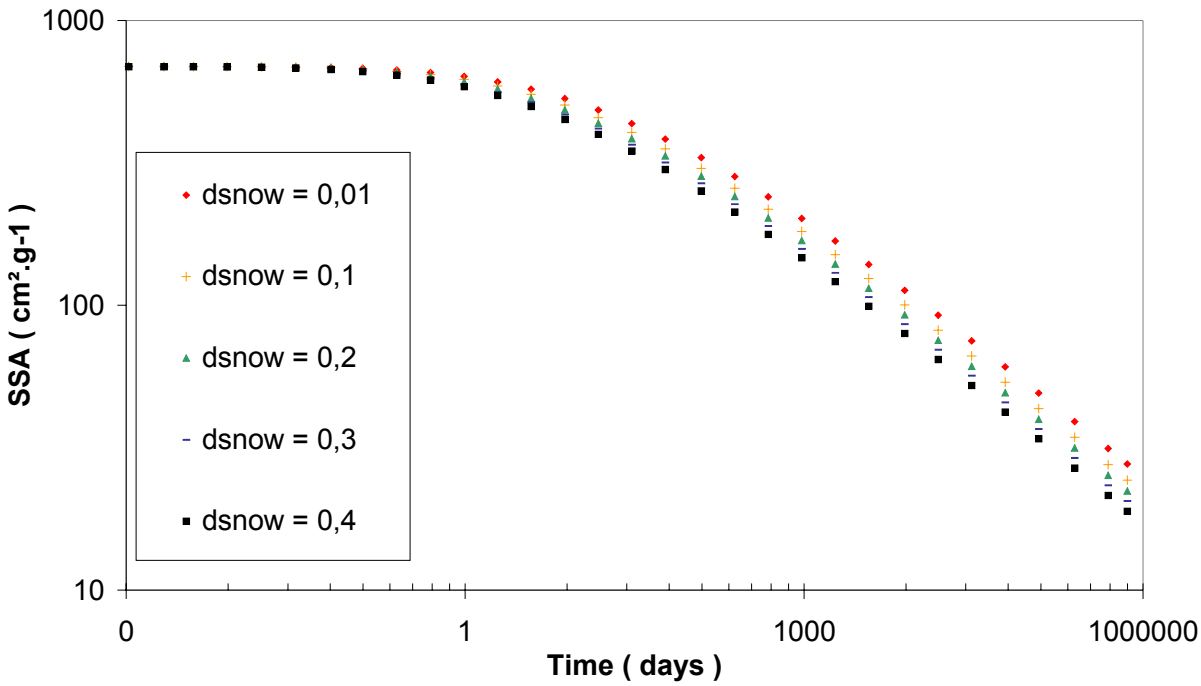


Fig.11: *Simulated effect of the snow density on the evolution of the SSA, in log-log coordinates*.

<u>Effect of the condensation coefficient.</u>

The effect of α is more complex, as can be seen on Fig.12. No effect is detectable for values of α between 0.01 and 1. The slope of the asymptotic curve further changes with decreasing values of α between 0.01 and 0.0001. The parameter n finally stabilizes at 3 for lower values of a meanwhile τ increases. This can be readily understood as a competition between the surface processes and the diffusion. For α close to 1, the diffusion of vapor is the rate limiting process. Consequently, n tends towards 3 asymptotically and the exact value of α does not impact the rate of SSA decrease. Conversely, for very low values of α, the processes of incorporation of molecules from the surface into the bulk control the overall water vapor fluxes. In that case, n=2 consistently with the results of Wagner (1961). A slight change in α has clearly a strong impact on the rate of SSA decrease. For intermediate values of α, diffusion and surface kinetics both contribute to limit the rate of SSA decrease since none of them is significantly faster than the other one. As we can see from Fig.12, the surface processes should not be detected in the snowpack unless the condensation coefficient is lower than 0.01. Even for values of α between 1.e-2 and 1.e-4, the effect of diffusion cannot be completely ruled out and we thus suggest that diffusion cannot be neglected, as was assumed by Flin et al. (2003).

The effect of these parameters on the rate of SSA decrease is not fortuitous and results directly from the expression of the growth rate of a single grain (10). This model yields the dependence of the rate of SSA decrease with T and d_{snow} for a given DRC, but again, the geometrical approximations prevent to predict this rate, even if the DRC is precisely known. There is thus no point at present in reaching a precise expression of τ.

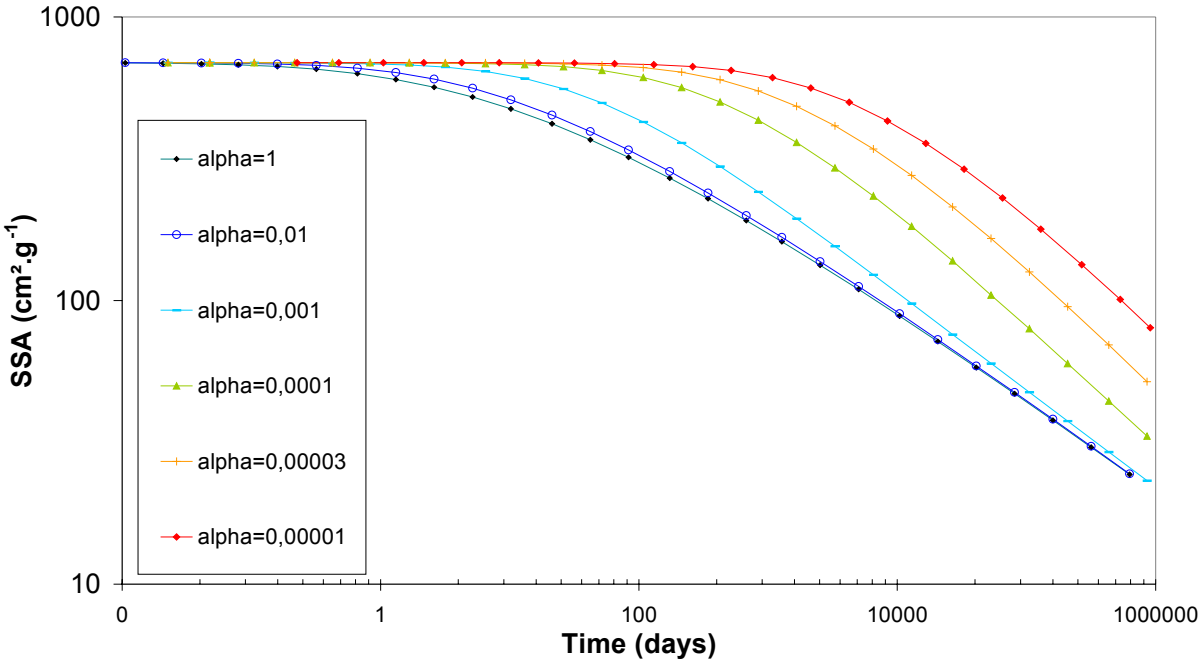


Fig.12: *Simulated effect of the condensation coefficient "alpha" on the evolution of the SSA, in log-log coordinates. The slope is 1/3 for high values of alpha and 1/2 for low values of alpha.*

Conclusions

Our objective was to test to what extent a mean-field model based on the theoretical framework of Ostwald ripening could predict the evolution of the DRC and the SSA of snow under isothermal conditions. The evolution of the DRC is very well reproduced once the original DRC is known, which validates the description of the physical processes responsible for metamorphism according to Ostwald ripening. In particular, the assumption that the condensation coefficient is equal to unity in the snowpack yields satisfactory results, which demonstrates that diffusion is rate-limiting. Conversely, under isothermal conditions, the surface processes are not rate-limiting. The topological effect of the immediate environment does not appear essential to calculate the overall rate of evolution either. The limited effect of the exact 3D morphology of snow on the evolution of global parameters such as the DRC or the SSA, validates the mean-field approach. It also allows to evaluate the dependence of the rate of SSA decrease on basic parameters such as the temperature and the density. This dependence is directly related to that of the growth rate of a single grain through equation (10).

However, some important work is still needed to predict accurately the rate of SSA decrease in isothermal snow. Two aspects should be considered. The first one ensues from the experimental data of Legagneux et al. (submitted), that suggest that snow DRCs are all similar. The shape of the DRC should thus be recorded for different snow samples from various snow types to conclude on the existence of a characteristic shape. This would significantly facilitate the description of the structure of snow and its inclusion in models of metamorphism to predict the evolution of SSA. The second one necessitate a great deal of work. It is concerned with the description of the morphology of snow. The

DRC describes well the surface of the grains, but it should be complemented by an information about the mass of ice associated to a given element of surface. From this study and the observation of snow crystals, it can already be stressed that the shape factor will depend on the radius of curvature and evolve with time.

It is a long way to reach this goal, but a more direct application is also permitted by the rapidity of this model. Flin et al. cannot solve for the diffusion field on their 3D mesh. However, the effect of the immediate environment on the average water fluxes towards a grain of a given size is weak, according to our conclusions. As a consequence, this mean field model could be used to calculate the water vapor fluxes towards the grains. The average effect of the diffusion field would be simulated reasonably well for a low computational cost and the morphological changes followed directly from their 3D representation.

References

N. Akaiwa and P.W. Vorhees. Late-stage phase separation: Dynamics, spatial correlations and structure functions. *Phys. Rev. E.*, Vol. 49, 5:3860-3880, 1994.

E., Akitaya. Studies of depth hoar. *Low.Temp. Sci.*, Ser. A, 26:1-67, 1974.

M.R. Albert. Modeling heat, mass and species transport in polar firn. *Ann. Of Glaciol.*, Vol. 23:138-143, 1996.

E.M. Arons, S.C. Colbeck. Geometry of heat and mass transfer in dry snow: a review of theory and experiment. *Rev. of Geoophys.*, Vol. 33, 4:463-493, 1995.

T. Baunach, C. Fierz, P.K. Satyawali, M. Schneebeli. A model of kinetic grain growth. *Ann. of Glaciol.*, Vol.32:1-6, 1999.

A.D. Brailsford and P. Wynblatt. The dependence of Ostwald ripening kinetics on particle volume fraction. *Acta.Metall.*, Vol. 27:489-497, 1979.

R.L. Brown, M.Q. Edens, A. Sato. Metamorphism of fine-grained snow due to surface curvature differences. *Ann. of Glaciol.*, Vol.19:69-76, 1994.

E. Brun. Investigation on wet-snow metamorphism in respect of liquid-water content. *Ann. of Glaciol.*, 13:22-26, 1989.

E. Brun, E. Martin, V. Simon, C. Gendre, C. Coleou. An energy and mass model of snow cover suitable for operational avalanche forecasting. *J. of Glaciol.*, Vol. 35, 121:333-342, 1989.

E. Brun, P.David, M. Sudul, G. Brunot. A numerical model to simulate snow cover stratigraphy for operational avalanche forecasting. *J. of Glaciol.*, Vol. 38, 128:13-22, 1992.

JB. Brzoska, B. Lesaffre, C. Coléou, K. Xu and R.A. Pieritz. Computation of 3D curvature on a wet snow sample. *Eur. Phys. J.* AP, 7:45-57, 1999.

J.W. Bullard. Numerical simulations of transient-stage Ostwald ripening and coalescence in two dimensions. *Mat. Sci. and Eng. A.*, Vol. 238:128-139, 1997.

A. Cabanes, L. Legagneux, and F. Dominé. Evolution of the specific surface area and of crystal morphology of fresh snow near Alert during ALERT 2000 campaign. *Atmospheric Environment*, 36:2767-2777, 2002.

A. Cabanes, L. Legagneux, F. Dominé. Rate of evolution of the specific surface area of surface snow layers. *Environ. Sci. Technol,* 37 :661-666, 2003.

S.C. Colbeck. Theory of metamorphism of wet snow. *CRREL Research Report* 313, 1973.

S.C. Colbeck. Thermodynamics of snow metamorphism due to variations in curvature. *J. of Glaciol.*, Vol. 26, 94:291-301, 1980.

S.C. Colbeck. An overview of seasonal snow metamorphism. *Rev. Geophys.* And *Space. Phys.*, Vol. 20, 1:45-61, 1982.

S.C. Colbeck. Theory of metamorphism of dry snow. *J. Geophys. Res.*, Vol. 88, C9:5475-5482, 1983b.

S.C. Colbeck. Ice crystal morphology and growth rates at low supersaturations and high temperatures. *J. Appl. Phys*., Vol. 54:2677-2682, 1983a.

S.C. Colbeck. Classification of seasonal snow cover crystals. *Water Resources Res*., Vol. 22, 9:59S-70S, 1986.

S.C. Colbeck. The layered character of snow covers. *Rev. of Geophys*., 29:81-96, 1991.

S.C. Colbeck. A review of sintering in seasonal snow. C.R.R.E.L. Rep. 97-10, 1997.

H. Dang, C. Genthon, E. Martin. Numerical modelling of snow cover over polar ice sheets. *Ann. of Glaciol*., 25:170-176, 1997.

R.T. De Hoff. Generalized micro-structural evolution by interface controlled coarsening. *Acta. Metall. Mater*., 32:43-47, 1984.

R.T. De Hoff. A geometrically general theory of diffusion controlled coarsening. *Acta. Metall. Mater*., 39:2349-2360, 1991.

M.R. De Quervain. On the metamorphism and hardening of snow under constant pressure and temperature gradient. IAHS Publi., 46:225-239, 1958.

F. Dominé and P.B. Shepson. Air-snow interactions and atmospheric chemistry. *Science*, Vol. 297: 1506-1510, 2002.

F. Dominé, T. Lauzier, A. Cabanes, L. Legagneux, , W.Kuhs, K.Techmer, T.Heinrichs. Snow metamorphism as revealed by SEM. *Microscopy research and technique*, in press.

Y. Durand, G. Giraud, E. Brun, L. Merindol, E. Martin. A computer-based system simulating snowpack structures as a tool for regional avalanche forecasting. *J. of Glaciol*., Vol. 45:469-484, 1999.

C. Fierz and T. Baunach. Quantifying grain-shape changes in snow subjected to large temperature gradients. Ann. of Glaciol., Vol. 31:439-444, 2000.

F. Flin, JB. Brzoska, B. Lesaffre, C. Coléou and R.A. Pieritz. Full three-dimensional modelling of curvature-dependent snow metamorphism: first results and comparison with experimental tomographic data. *J. Phys. D: Appl.Phys*., 36:1-6, 2003.

F. Flin, JB. Brzoska, B. Lesaffre, C. Coléou and R.A. Pieritz.Three-dimensionnal geometric measurements of snow microstructural evolution under isothermal conditions. , submitted.
R. Jordan. A one dimensional temperature model for a snow cover. *C.R.R.E.L. Spec. Rep*., Vol. 91-16, 1991.

L. Legagneux, A. Cabanes, and F. Dominé (2002) Measurement of the Specific Surface Area of 176 Snow Samples Using Methane Adsorption at 77 K. *Journal of Geophysical Research*, Vol. 107, D17:4335, 2002.

L. Legagneux, T. Lauzier, F. Dominé, W. Kuhs,T. Heinrichs, K. Techmer. Rate of decay of the specific surface area of snow during isothermal experiments and morphological changes studied by scanning electron microscopy. *Canadian Journal of Physics,* 81:459-468, 2003.

L. Legagneux, A.S. Taillandier, F. Dominé. Grain growth theories and the isothermal evolution of the specific surface area of snow. submitted.

I.M. Lifshitz and V.V. Slyozov. The kinetics of precipitation from supersaturated solid solution. J. Phys. Chem. Solids., Vol. 19, 35-50, 1961.

C. C. Lundy, M. Q. Edens, R. L. Brown. Measurement of snow density and microstructure using computed tomography, 2002.

D. Marbouty. An experimental study of temperature-gradient metamorphism. *J. of Glaciol,* Vol. 26, 94:303-312, 1980.

M. Marder. . *Phys. Rev. Lett*., Vol. 55, 27:2953, 1985.

J.A. Marqusee and J. Ross. Theory of Ostwald ripening: competitive growth and its dependence on volume fraction. *J. Chem. Phys*., Vol. 80, 536-543, 1984.

J.T. Nelson and M.B. Baker. New theoretical framework for studies of vapor growth and sublimation of small ice crystals in the atmosphere. J. of Geophys. Res., Vol. 101, D3:7033-7047, 1996.

J.T. Nelson and C. Knight. Snow crystal habit change explained by layer nucleation. *J. of Atm. Sc.*, Vol. 55:1452-1465, 1998.

R. Perla, J. Dozier and R.E. Davis. Preparation of serial sections in dry snow specimens. *J. of Microsc., Vol*. 141:111-114, 1986.

C. Raymond and K. Tusima. Grain coarsening of water-saturated snow. *J. of Glaciol*., Vol. 22, 86:83-105, 1979.

H. Schwander, B. Mayer, A. Ruggaber, A. Albold, G. Seckmeyer, P. Koepke. Method to determine snow albedo values in ultraviolet for radiative transfer modeling. *Appl. Optics*., Vol. 38:3869-3875, 1999.

V.A. Snyder, J.Alkemper, P.W. Voorhees. The development of spatial correlations during Ostwald ripening: a test of theory. *Acta. Mater*., 48:2689-2701, 2000.

S.A. Sokratov. Parameters influencing the recrystallization rate of snow. *Cold Reg. Sc. and Techn*., 33:263-274, 2001.

M. Sturm and C.S. Benson. Vapor transport, grain growth and depth-hoar development in the subarctic snow. *J. of Glaciol.,* Vol. 43, 143:42-59, 1997.

P.W. Voorhees and M.E. Glicksmann. . *Acta. Metall.*, Vol. 32, 11:2001, 1984.

C. Wagner. Theorie der Alterung von Niederschlägen durch Umlösen. *Z. Elecktrochem.*, Vol. 65, 581-591, 1961.

III.D/ Résumé

En étudiant l'évolution isotherme de la neige, nous avons observé une décroissance logarithmique de la surface spécifique au cours du temps: $SSA = B - A\,\mathrm{L}n\left(t + \Delta t\right)$. Nos premiers résultats suggèrent l'existence d'une relation linéaire (III.6) entre les deux principaux paramètres A et B de cette loi logarithmique, ce qui permet de prédire correctement l'évolution temporelle de la surface spécifique à partir de sa valeur initiale.

Les théories du mûrissement d'Ostwald permettent d'interpréter ces résultats et de retrouver l'équation logarithmique à partir d'une relation théorique très générale (III.3), qui décrit l'évolution de la taille des grains. Cependant, nos données expérimentales et celles de Flin et al. (2003b) suggèrent que le régime quasi-stationnaire du mûrissement d'Ostwald n'est pas atteint. Dans ces conditions, l'évolution de la surface spécifique doit dépendre de la DRC de la neige, et la relation linéaire empirique III.6 ne peut être qu'approximative.

Une prédiction précise de la décroissance de la surface spécifique ne peut être déduite que de simulations de l'évolution de la DRC lors du mûrissement d'Ostwald en régime transitoire. Un modèle transitoire de mûrissement d'Ostwald en champ moyen a été développé. Il parvient à reproduire l'évolution de la DRC mesurée par Flin et al. par tomographie. Ceci montre que les processus physiques en jeu et les flux de vapeur d'eau sont bien reproduits. En particulier, le choix du coefficient de condensation α=1 s'est révélé adéquat, ce qui soutient l'hypothèse que la diffusion est bien le processus limitant lors du métamorphisme isotherme. La connaissance détaillée de la géométrie de la neige n'est pas nécessaire pour calculer les flux de vapeur. En revanche, une description géométrique élaborée est indispensable pour calculer la surface spécifique de la neige à partir de la DRC.

Conclusions et Perspectives

Le manteau neigeux interagit avec l'atmosphère et en perturbe la composition chimique. Depuis peu, les interactions air-neige font l'objet de nombreuses études mais la compréhension des phénomènes en jeu est encore très parcellaire. Au-delà des interactions physico-chimiques entre les gaz traces et la glace, c'est aussi la physique du manteau neigeux qu'il faut décrire et quantifier. Ce travail avait pour objectif d'améliorer notre connaissance de la microphysique du manteau neigeux et de son évolution au cours du temps. Nous avons focalisé notre étude sur la détermination d'un paramètre essentiel pour décrire et quantifier les interactions air-neige, la surface spécifique et nous avons cherché à comprendre et à prédire son évolution sous l'effet du métamorphisme.

Conclusions

Les données sur la surface spécifique de la neige antérieures à ce travail étaient rares et disparates. Nous avons mis au point un dispositif expérimental et un protocole de mesure de surface spécifique par adsorption de méthane sur la neige à 77K. Cette technique, qui repose sur la théorie BET, a été conçue spécifiquement pour palier les difficultés liées au matériau neige, à savoir une faible surface spécifique qui réclame une bonne sensibilité et une pression de vapeur saturante élevée qui est source d'artefacts. En identifiant et en évitant certains pièges responsables de la forte dispersion des données de la littérature, nous avons pu déterminer la surface spécifique de la neige naturelle avec une reproductibilité de 6% et une incertitude absolue estimée à 12%. La chaleur nette d'adsorption du méthane sur la glace a également été mesurée et permet de tester la validité des mesures : ΔQ_{CH4}= 2240±200 J.mole^{-1}.

Grâce à ce support expérimental adéquat, de nombreuses mesures ont été réalisées sur des échantillons de neiges de différents types, aussi bien dans les Alpes qu'en régions polaires, comme le Spitzberg et l'Arctique canadien. Une classification en 14 types de neige a ainsi été élaborée en fonction de l'âge et de la morphologie des grains de neige, à partir de 176 valeurs comprises entre 100 et 1540 cm².g^{-1}. Cette classification permet d'estimer la surface spécifique de la neige avec au plus 40% d'incertitude dans le premier intervalle de confiance, à partir d'une simple observation visuelle de la morphologie des cristaux. Au sein de 13 des 14 catégories de neige, une corrélation densité-surface spécifique permet d'affiner l'estimation de façon variable suivant le type de neige. Ces résultats bruts constituent un premier pas vers la quantification de la surface spécifique et de la capacité d'interaction entre le manteau neigeux et l'atmosphère. Ils permettent notamment d'estimer la surface de neige totale accessible aux gaz par les mécanismes d'adsorption/désorption et pour les réactions hétérogènes. Qualitativement, on estime que la surface totale de glace développée par le

manteau neigeux pour 1m² de surface au sol, vaut environ 3000 m² à Alert et jusqu'à 25000 m² dans les Alpes.

Nos observations au cours des campagnes de terrain nous ont permis de suivre l'évolution de la surface spécifique sous l'action du métamorphisme. Elle décroît presque toujours au cours du temps et se traduit par une augmentation de la taille moyenne des structures. La complexité des processus et la multiplicité des paramètres physiques impliqués ne nous ont pas permis de réaliser une étude quantitative qui isole le rôle de chacun des facteurs du métamorphisme. Nous soulignons l'importance particulière du vent à Alert, où l'accumulation est faible. Il est le principal responsable de la structure du manteau neigeux et provoque un changement brutal de la surface spécifique, en fractionnant, compactant, sublimant, érodant les grains de neige. L'étude aussi bien expérimentale que théorique de l'effet du vent semble particulièrement difficile.

L'étude du métamorphisme a été approfondie au moyen d'observations de la morphologie des grains de neige par microscopie électronique à balayage. La haute résolution de cet instrument et l'opacité de la glace aux faisceaux d'électrons ont permis de prendre des clichés d'excellente qualité, qui facilitent considérablement l'interprétation de l'évolution de la morphologie des grains de neige sous l'effet du métamorphisme. Ces clichés confirment la transition progressive d'une forme ronde vers une forme facettée, avec l'augmentation du gradient de température. Cette étude est en accord avec les théories de croissance des grains par nucléation de couches et la limitation de la vitesse de croissance par diffusion de vapeur d'eau dans l'air. En revanche, elle ne confirme pas la transition rond-facetté de la forme d'équilibre des cristaux de glace, suggérée vers –10,5°C par Colbeck. Nos observations suggèrent que la forme d'équilibre à –15°C est arrondie. Enfin, nous avons observé l'apparition de facettes sur des structures de petites dimensions lors du métamorphisme sous gradient faible, voire nul. Notre interprétation favorite explique ce phénomène par la sublimation du grain initiée par une dislocation.

Pour amorcer un travail prédictif sur l'évolution de la surface spécifique (SS), nous avons restreint notre étude à des conditions isothermes. Des expériences en chambres froides à –4, -10 et –15°C ont montré que la surface spécifique décroît suivant une loi logarithmique $SS = B - A\,Ln\left(t + \Delta t\right)$. B est proche de la surface spécifique initiale pour t=0 et les paramètres principaux, A et B, semblent reliés par une relation linéaire à –15°C, ce qui permet de prédire l'évolution temporelle de la surface spécifique. Cependant, ces conclusions ne s'appuient que sur 9 évolutions isothermes, dont 7 à –15°C et la signification physique des paramètres A, B et Δt est floue. La valeur prédictive de ces résultats est donc limitée aux évolutions isothermes à –15°C et sa qualité est restreinte par le petit nombre de points expérimentaux.

Nous avons montré que les processus physiques responsables du phénomène de mûrissement d'Ostwald sont voisins de ceux qui gouvernent le métamorphisme du manteau neigeux. En appliquant les théories du mûrissement d'Ostwald à l'évolution isotherme de la neige, nous avons montré que l'équation logarithmique découle, sur un intervalle de temps restreint, de l'équation $R_{moy}^{n} - R_{moy\,0}^{n} = K\,t$, qui décrit l'évolution du rayon de courbure moyen des grains, R_{moy}. La valeur obtenue expérimentalement pour l'exposant de croissance, n=4, est en désaccord avec la théorie

LSW du mûrissement d'Ostwald. Ce résultat est un élément de preuve que le régime quasi-stationnaire du mûrissement d'Ostwald n'est pas atteint. D'autres arguments basés sur les résultats expérimentaux de Flin et al. (2003b) corroborent ce résultat. Comme la neige évolue dans le régime transitoire du mûrissement d'Ostwald, l'évolution de sa surface spécifique dépend de la distribution de rayons de courbure (DRC). La prédiction de son évolution à partir de la loi logarithmique et de la relation linéaire empirique entre A et B ne peut donc être qu'approchée.

Pour prédire précisément la décroissance isotherme de la surface spécifique, un modèle de métamorphisme en champ moyen basé sur les équations du mûrissement d'Ostwald a été mis au point. Ce modèle confirme que le régime transitoire est extrêmement long et reproduit très bien l'évolution de la DRC. Nous en concluons que la physique du métamorphisme isotherme est bien reproduite et qu'une description géométrique réaliste du manteau neigeux n'est pas nécessaire pour calculer les flux de vapeur et la vitesse de grossissement des grains de neige en conditions isothermes. Nous concluons également, d'après nos simulations, que la diffusion de vapeur est vraisemblablement le processus limitant. En revanche, la description des neiges naturelles par une distribution de particules sphériques ne permet pas de calculer la surface spécifique d'un échantillon de neige naturelle et encore moins de prédire son évolution.

Perspectives

Au moins trois pistes peuvent être explorées pour poursuivre ce travail : au niveau de la compréhension des mécanismes de croissance cristalline et de l'évolution de la surface spécifique, au niveau de leur modélisation et au niveau des applications de cette étude à la chimie atmosphérique et à d'autres champs d'investigation.

Compréhension de la croissance cristalline et de l'évolution de la surface spécifique.

Des progrès significatifs doivent être réalisés dans la compréhension des mécanismes de surface. Leur prise en compte dans un modèle de métamorphisme requiert une meilleure compréhension de ce qui se passe entre le moment où une molécule de vapeur d'eau frappe la surface et celui où elle est incorporée dans la structure cristalline. A ce titre, la nature de la couche quasi-liquide reste à clarifier et surtout à quantifier, car elle est intimement liée au processus d'incorporation. La température d'apparition de cette couche quasi-liquide et son épaisseur en fonction de l'orientation cristallographique ne sont pas connus précisément. Bien que le mécanisme de nucléation de couches semble prédominant, le taux de nucléation est encore très mal connu et son estimation dépend largement de la description de la couche quasi-liquide. Quel est l'influence des contacts entre les grains sur le taux de nucléation des couches ? Quel est le rôle exact des dislocations ? Quel est l'impact des gradients de température et donc de la sursaturation, sur le taux de nucléation ? La réponse à toutes ces questions est nécessaire pour calculer le coefficient de condensation et prendre ainsi en compte la cinétique de surface dans le calcul des flux de vapeur.

Dans cette optique, des expériences isothermes sous vide d'air ou sous atmosphère de gaz inerte réalisées avec soin, doivent permettre d'obtenir des renseignements quantitatifs sur le rôle respectif de la diffusion et de la cinétique de surface dans la limitation des flux de croissance. Sous

vide d'air, la diffusion de vapeur n'est pas limitante et ne contrôle pas la forme des cristaux de glace. L'observation des cristaux à l'issue d'expériences sous vide doit donc apporter des renseignements intéressants sur les mécanismes d'incorporation des molécules dans le cristal, voire sur la forme d'équilibre des cristaux de glace.

D'autres séries d'expériences isothermes doivent être réalisées à différentes températures pour confirmer la possibilité d'estimer la vitesse de décroissance de la surface spécifique à partir de sa valeur initiale, pour obtenir les courbes empiriques A=f(B) nécessaires à différentes températures et surtout pour déterminer la précision d'une telle estimation. L'effet de la densité de la neige et de la température peuvent être simulés à l'aide de notre modèle pour introduire une paramétrisation simple de la décroissance de la surface spécifique de la neige en conditions isothermes.

La prédiction du taux de décroissance de la surface spécifique en conditions naturelles doit inclure les effets de plusieurs paramètres non encore pris en compte, dont le plus important est le gradient de température. Nous avons ainsi engagé une série d'études de la décroissance de la surface spécifique en présence de gradients de température. Une paramétrisation expérimentale par une loi logarithmique de la forme $SS = B - A\,Ln(t)$ semble possible au vu de nos résultats préliminaires (Figure Concl.1) et de nos observations sur des manteaux neigeux en conditions naturelles (Cabanes et al., 2003). Des expériences complémentaires sont en cours pour contraindre les paramètres A et B en fonction de la température moyennes d'évolution et des gradients de température. L'effet du vent, en revanche, nous semble extrêmement difficile à étudier et à modéliser. D'autres observations expérimentales sont nécessaires pour comprendre, modéliser ou à défaut paramétrer son impact sur la surface spécifique. L'interprétation théorique de ces résultats semble nettement plus délicate car le système n'évolue plus de façon autonome, mais sous l'effet de contraintes extérieures.

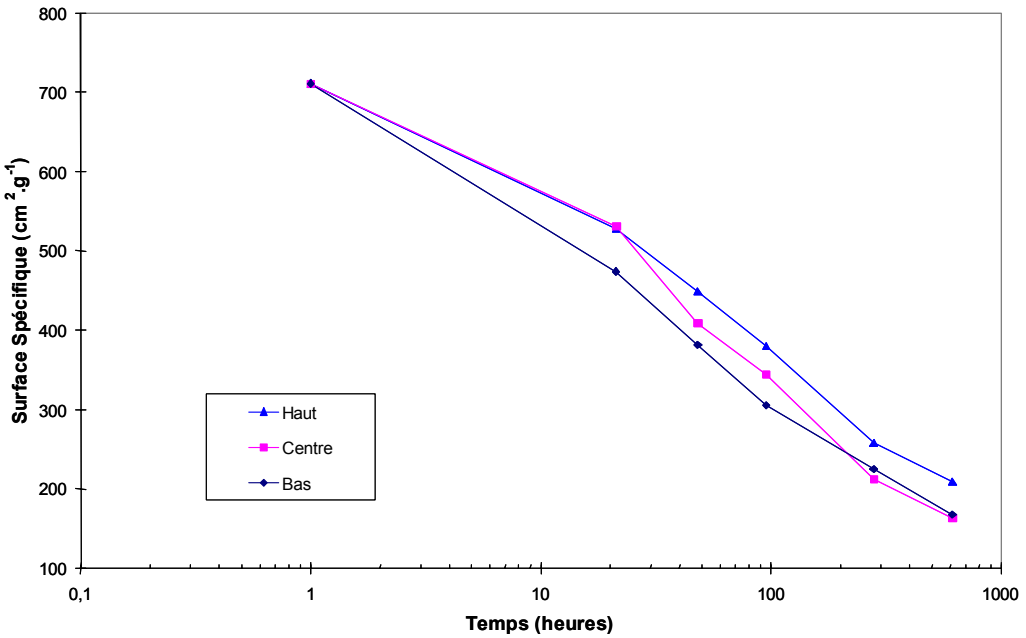


Figure Concl.1 : *Evolution de la surface spécifique sous gradient de température vertical contrôlé, en haut, en bas et au milieu d'un échantillon homogène. La décroissance suit une loi logarithmique.*

Modélisation

L'utilisation du modèle élaboré dans cette étude pour prédire l'évolution de la surface spécifique semble compromise par la simplicité de la description de la géométrie de la neige. Il faudrait inclure un facteur de forme dont l'expression dépend vraisemblablement du type de neige, du rayon de courbure des structures et de l'âge de la neige. Un modèle complémentaire qui s'intéresserait exclusivement à ce facteur de forme est envisageable mais nécessite sans aucun doute un gros travail d'observation et de modélisation. A l'inverse, une formule empirique pourrait convenir mais 1/ elle anéantirait les efforts consentis pour réaliser un modèle basé entièrement sur des paramètres physiques et 2/ la précision serait vraisemblablement limitée et l'intérêt d'un modèle discutable par rapport à l'utilisation directe de nos résultats expérimentaux.

En revanche, le modèle reproduit bien les flux de vapeur et permet de calculer le taux de croissance des grains de façon très rapide. Une utilisation possible de ce modèle serait donc de l'utiliser en combinaison avec un modèle 3D comme celui de Flin et al. (2003b). La géométrie serait alors décrite de façon réaliste par un modèle 3D et l'évolution des structures convexes serait déduite des flux de vapeur calculés en chaque point par un modèle en champ moyen. Il resterait à trouver un traitement adéquat des structures concaves.

L'étape suivante de la modélisation consisterait à introduire des gradients de température et à calculer la pression de vapeur saturante en fonction de la température et du rayon de courbure. Le progrès à accomplir est cependant important, car il faut également prendre en compte la conduction de la chaleur dans la glace. En présence de gradients imposés au manteau neigeux, la façon dont la chaleur se propage dans le squelette de glace détermine les points chauds et les points froids et donc les grains qui se subliment et les grains qui croissent. En outre, les gradients de température introduisent une forte anisotropie et la pertinence d'un modèle sphérique à champ moyen pour calculer les flux de vapeur devient douteuse. La conduction préférentielle de la chaleur dans la phase glace renforce l'impact de la géométrie locale sur la carte de température, donc sur les gradients de température et *in fine* sur les taux de croissance des grains de neige. L'effet de l'environnement immédiat d'un grain sur son taux de croissance n'est probablement plus négligeable. Actuellement, la puissance des ordinateurs ne permet pas de résoudre le problème de la diffusion en 3 dimensions avec une résolution suffisante pour estimer précisément la surface spécifique de la neige. Des approximations sont donc nécessaires et un modèle en champ moyen, où la sursaturation serait calculée en tenant compte des effets de courbure et de gradient thermique par les lois de Clapeyron et Kelvin, est une solution envisageable dans un premier temps.

Applications

Les premières applications de cette étude concernent bien sûr la chimie atmosphérique. La corrélation proposée entre le type de neige et la surface spécifique peut d'ores et déjà être utilisée lors de campagnes de terrain, ou dans des modèles de chimie atmosphérique pour estimer l'influence du manteau neigeux sur les concentrations atmosphériques de certains gaz traces. Ceci n'est possible que si les caractéristiques des interactions gaz-glace sont connues et des études

expérimentales sont clairement nécessaires pour évaluer les énergies d'adsorption, solubilité, coefficient de diffusion de composés traces dans la glace, comme cela a été amorcé dans le cas du formaldéhyde par Perrier et al. (2002), ou de l'acétone par Dominé et Rey-Hanot (2002).

L'élaboration d'un modèle physico-chimique de manteau neigeux peut s'appuyer dans un premier temps sur un module de prédiction de l'évolution de la surface spécifique. Une paramétrisation semi-empirique peut dés maintenant être ébauchée à l'aide de nos résultats expérimentaux et de nos simulations. Elle peut ensuite être complétée pour intégrer l'effet des gradients de température voire du vent. Il peut être utile, à ce sujet, de déterminer expérimentalement la DRC de différents types de neige pour estimer l'impact réel de la DRC sur la vitesse de décroissance de la SSA. Si cet effet s'avérait faible, il suffirait de choisir une DRC typique pour toutes les simulations. La précision d'une telle paramétrisation est nécessairement limitée. Cependant, la complexité d'un modèle où la physique du métamorphisme et la géométrie de la neige seraient représentées de façon suffisamment réalistes pour améliorer significativement la qualité de la prédiction, ne permettrait probablement pas de le coupler à un modèle de chimie atmosphérique. En outre, les données nécessaires pour atteindre un tel degré de précision, comme la DRC de la neige, seraient probablement difficile à obtenir en routine.

D'autres applications de ce travail concernent la physique du manteau neigeux, dans les domaines de la télédétection et de la prévision des avalanches. L'absorption et la diffusion du rayonnement dans la neige et donc sa profondeur de pénétration dépendent de la longueur d'onde du rayonnement mais aussi de la taille et de la forme des grains de neige. La stabilité et la résistance mécanique d'un manteau neigeux dépendent également de la taille et de la forme des grains, mais aussi de la taille et du nombre de joints de grains. La surface spécifique est reliée à la dimension des grains de neige et sa détermination permet d'estimer de façon rapide et fiable la taille des structures. Nos résultats expérimentaux sur l'évolution de la surface spécifique en conditions naturelles peuvent donc être transposés en évolutions de taille de grains pour les applications de télédétection. L'évolution de la DRC en conditions isothermes peut être obtenue à partir de notre modèle, avec la encore une application en télédétection, dans le cas de couches de neige isothermes. La prédiction réaliste de l'évolution de la morphologie des grains et de leur enchaînement peut être atteinte assez facilement, en conditions isothermes, en combinant notre modèle avec un modèle de géométrie 3D. On peut alors envisager de modéliser l'évolution de la résistance mécanique du manteau neigeux en traitant les images obtenues par de telles simulations, en mesurant par exemple la densité et la section des joints de grains. Un modèle modifié pour tenir compte de l'effet de la température sur la pression de vapeur saturante doit permettre de traiter approximativement les situations de faible gradient thermique, comme expliqué plus haut. En revanche, le cas des manteaux neigeux où les gradients thermiques sont forts nécessite sans doute une approche différente avec une description plus réaliste de la géométrie du manteau neigeux.

Annexe A :

Démonstration de l'équation B.E.T

L'équilibre adsorption/désorption entre deux couches voisines s'écrit sous la forme

$$b_i \times P \times S_{i-1} = a_i \times S_i \times \exp\left(-\frac{Q_{ads_i}}{RT}\right) \quad \text{(A.1)}$$

avec b_i et a_i des constantes et Q_{adsi} la chaleur d'adsorption de la couche 1.

Le nombre de molécules adsorbées vaut

$$Nads = \sum_{1}^{\infty} i \times S_i \quad \text{(A.2)}$$

Dans la théorie BET, la première couche se distingue des autres. Les hypothèses mathématiques correspondantes sont :

- $Q_{ads1}=Q_a$ et $Q_{adsi}>1=Q_L$. (A.3)
- $\frac{b_1}{a_1} \neq \frac{b_{i>1}}{a_{i>1}} = \frac{b}{a}$ (A.4)

Pour la première couche, l'équation (A.1) donne :

$$S_1 = S_0 \times \frac{b_1}{a_1} \times P \times \exp(\frac{Q_a}{RT}) \quad \text{(A.5)}$$

Pour les autres couches,

$$S_i = S_{i-1} \times \frac{b}{a} \times P \times \exp(\frac{Q_L}{RT}) \qquad \text{(A.6)}$$

En combinant (A.5) et (A.6), on obtient le relation suivante :

$$S_i = S_0 \times \frac{b_1}{a_1} \times P \times \exp(\frac{Q_a}{RT}) \times P^i \times \left(\frac{b}{a} \times \exp\left(\frac{Q_L}{RT}\right)\right)^{i-1} \qquad \text{(A.7)}$$

On pose $X = \frac{b}{a} \times P \times \exp(\frac{Q_L}{RT})$ et $C = \frac{a \times b_1}{b \times a_1} \times \exp\left(\frac{Q_{ads} - Q_L}{RT}\right)$ pour obtenir

$$S_i = S_0 \times C \times X^i \qquad \text{(A.8)}$$

Le nombre de molécules par monocouche vaut par ailleurs :

$$N_m = \sum_1^{\infty} S_i \qquad \text{(A.9)}$$

En combinant (A.2), (A.8) et (A.9), on obtient le taux de recouvrement θ en fonction de X et C :

$$\theta = \frac{N_{ads}}{N_m} = \frac{C \times \sum_1^{\infty} i \times X^i}{1 + C \times \sum_1^{\infty} X^i} \qquad \text{(A.10)}$$

Ces deux sommes sont convergentes et on peut transformer (A.10) pour obtenir :

$$\theta = \frac{CX}{(1-X)(1-X+CX)} \qquad \text{(A.11)}$$

Lorsque la pression tend vers la pression de vapeur saturante P_0, le nombre de molécules adsorbées tend vers l'infini. Par suite,

$$b \times P_0 \times S_\infty = a \times S_\infty \times \exp(-\frac{Q_L}{RT}) \qquad \text{(A.12)}$$

On en déduit X= $\frac{P}{P_0}$ =P_r, la pression relative, ce qui conduit à la forme définitive de l'équation BET :

$$\frac{N_{ads}}{N_m} = \frac{CP_r}{(1-P_r)(1-P_r+CP_r)} \qquad \text{(A.13)}$$

Annexe B :

Protocole détaillé de la mesure de surface spécifique

Echantillonnage

- Creuser un puits vertical jusqu'à la base du manteau neigeux.
- Ménager une paroi plane en perturbant le moins possible la neige sur le côté du puits non exposé au soleil.
- Mettre à thermaliser les flacons de 100 mL et la spatule de prélèvement dans la neige.
- Identifier les couches de neige, leur épaisseur, leur densité. identifier le type et la taille des cristaux qui les composent. Mesurer la température à intervalles réguliers.
- En partant du haut du manteau, échantillonner les couches de neige étudiées en essayant de perturber la structure le moins possible. Pour les neiges fraîches, éviter de les compacter, pour les neiges denses, ne pas la réduire en poudre, mais prélever des blocs et enlever si possible la poussière de neige introduite accidentellement dans les flacons. Ne pas tasser la neige dans les flacons. Garder les gants pendant tout le prélèvement pour ne pas réchauffer les flacons.
- Dés la fin du prélèvement, fermer le flacon et le plonger dans l'azote liquide. Le flacon reste plongé dans l'azote jusqu'à la date de la mesure de surface spécifique, ce qui bloque le métamorphisme. Nos observations par microscopie électronique n'ont pas révélé l'apparition de microstructures comme celles qui sont attendues lors de la condensation de vapeur d'eau à basse température. Ceci suggère que le refroidissement est rapide et que la présence d'air ralentit la diffusion de la vapeur d'eau et limite les flux de sublimation/condensation à un niveau suffisamment faible pour que la formation de telles structures n'ait pas le temps de se produire.

Préparation de la mesure :

- Sortir le flacon de l'azote liquide et le placer en chambre froide à –15°C pendant environ 1 heure pour qu'il ait le temps de se thermaliser. La lenteur de l'évolution à –15°C permet de négliger la chute de surface spécifique pendant cette étape de recuit, sauf pour les neiges fraîches à très forte surface spécifique pour lesquelles cet effet reste néanmoins faible et peut être estimé (cf. expériences d'évolution isotherme de la surface spécifique, chapitre III).
- Transvaser l'échantillon dans le container en inox destiné aux mesures de surface spécifique et également thermalisé à la température de la chambre froide. Eviter là aussi de perturber la structure de l'échantillon en fracturant ou compactant la neige.
- Fermer hermétiquement le container. Dans notre cas, l'étanchéité est assurée en écrasant un joint en cuivre entre deux brides en inox.
- Transporter le container dans un vase Dewar rempli d'azote et le fixer à la ligne de vide. Ne pas remplir le Dewar partiellement car cela créerait des gradients de température persistants dans le container et donc des flux de sublimation/condensation. Il est préférable de transporter le container dans un Dewar vide, de le fixer rapidement et de remplir ensuite immédiatement le Dewar d'azote liquide.
- Fixer un ruban chauffant sur la tubulure à la transition air/azote pour limiter l'extension de la zoner de gradient de température. Fixer la puissance de chauffe une fois pour toutes et ne plus y toucher jusqu'à la fin de l'expérience sous peine de fausser les bilans molaires. **De même, le niveau d'azote dans le Dewar doit rester constant pendant toute l'expérience.** Cet effet thermique est très sensible.
- Attendre environ 15 à 30 minutes que la température se stabilise sur l'ensemble de la ligne de vide. **S'assurer que la température de la pièce dans laquelle est installé le dispositif est constante à 0,3°C prés et la maintenir constante jusqu'à la fin de l'expérience** sous peine, là encore, de fausser les bilans molaires.

Mesure de surface spécifique :

- Purger les canalisations et les rincer à l'hélium, pour désorber d'éventuelles impuretés. Vérifier l'absence de fuites ou de dégazage.
- Faire le vide sur l'échantillon et vérifier l'absence de fuite ou de dégazage.
- Introduire de l'hélium dans le volume d'introduction, attendre que la pression se stabilise et la relever.
- Détendre vers le container porte-échantillon, attendre que la pression se stabilise et relever la pression. L'hélium ne s'adsorbe pas sur la glace et diffuse trop lentement dans la glace pour que cet effet soit perceptible. Si la température est bien constante, cette pression doit se stabiliser rapidement, sinon, il faut attendre. Ces deux mesures de pression permettent de déterminer le volume mort, c'est-à-dire le volume du container non occupé par la neige.

- Répéter l'opération au moins trois fois. Si les valeurs obtenues pour le volume mort diffèrent, la température n'était vraisemblablement pas stable (sauf fuites ou dégazage). Les valeurs doivent alors dériver progressivement et finir par se stabiliser. Il faut alors répéter l'opération jusqu'à obtenir des résultats identiques. Cette mesure est capitale pour la précision des résultats.
- Faire le vide sur toute la ligne et rincer le volume d'introduction au méthane.
- Introduire du méthane dans le volume d'introduction. Relever la pression.
- Détendre vers le container, attendre que la pression se stabilise et que l'équilibre d'adsorption s'établisse (60 secondes) et relever la pression.
- Procéder par incréments successifs de pression jusqu'à atteindre la limite de la zone de linéarité de l'équation B.E.T.
- Calculer la surface spécifique et la chaleur nette d'adsorption.
- Si la SS est très forte, il est possible que ce soit un artefact. Dans ce cas, il est recommandé de poursuivre l'isotherme d'adsorption et de tracer la courbe de désorption à pression décroissante. Un hystérésis signale la présence de microporosité qui caractérise la présence de vapeur d'eau condensée à très basse température (c'est le principal artefact).
- Si la valeur de la chaleur nette d'adsorption est très différente de 2240 ± 200 J.mole^{-1}, il est probable qu'un autre problème (à déterminer) se soit produit.

Annexe C :

Démonstration de l'équation de Clapeyron

L'équation de Clapeyron donne la pression de vapeur saturante en fonction de la température. Lorsqu'un solide (s) à la température T est en équilibre avec sa vapeur (g) sous une pression P , leurs potentiels chimiques, μ, sont égaux :

$$\mu^s(P,T) = \mu^g(P,T) \qquad \text{(B.1)}$$

Si la température varie de dT, la pression d'équilibre varie de dP et un nouvel équilibre est atteint :

$$\mu^s(P+dP,T+dT) = \mu^g(P+dP,T+dT) \qquad \text{(B.2)}$$

La variation de potentiel chimique s'écrit pour chacune des deux phases:

$$d\mu = V_m dP - S_m dT \qquad \text{(B.3)}$$

Où V_m et S_m sont les volumes et entropies molaires. En combinant (B.1), (B.2) et (B.3), on obtient :

$$\left(V_m^s - V_m^g\right)dP = \left(S_m^s - S_m^g\right)dT \qquad \text{(B.4)}$$

V_m^s-V_m^g et S_m^s-S_m^g représente le changement de volume et le changement d'entropie du système lorsqu'une mole de gaz se condense. A l'équilibre, à température constante, la variation d'entropie est reliée à la variation d'enthalpie par :

$$\left(S_m^s - S_m^g\right) = \frac{\left(H_m^s - H_m^g\right)}{T} \qquad \text{(B.6)}$$

La variation d'enthalpie est égale à la chaleur latente de changement de condensation : L_{cond}. Par ailleurs, le volume molaire du solide étant négligeable devant le volume molaire du gaz, on peut réécrire B.6 sous la forme suivante :

$$-V_m^g dP = \frac{L_{cond}}{T} dT \tag{B.7}$$

L'équation des gaz parfaits donne alors

$$-\frac{dP}{P} = \frac{L_{cond}}{RT^2} dT \tag{B.8}$$

qui s'intègre sous la forme :

$$Ln\left(\frac{P}{P_0}\right) = \frac{L_{cond}}{R}\left(\frac{1}{T} - \frac{1}{T_0}\right) \tag{B.9}$$

L'équation de Clapeyron en découle directement par un passage à l'exponentielle :

$$P = P_0 e^{\frac{L_{cond}}{R}\left(\frac{1}{T} - \frac{1}{T_0}\right)} \tag{B.10}$$

Annexe D :

Démonstration de l'équation de Kelvin

Lorsqu'une interface sépare deux milieux, comme c'est le cas par exemple pour un grain de glace entouré de vapeur d'eau, elle est soumise à des contraintes différentes de part et d'autre de l'interface. Ces contraintes sont responsables d'une différence de pression entre le milieu intérieur et le milieu extérieur. A ces forces de surface correspond une énergie de surface représentée par la tension superficielle γ.

Nous établissons tout d'abord l'expression de la différence de pression entre les deux milieux en fonction du rayon de courbure de l'interface. Considérons un grain de glace sphérique de rayon R_c. Pour augmenter le rayon de ce grain de dR_c, il faut en accroître la surface de dS et le volume de dV. La variation d'énergie de surface dE vaut :

$$dE = \gamma\, dS = 2\pi\gamma R_c\, dR_c \qquad \text{(C.1)}$$

Le travail des forces pressantes intérieures δW_{int} est positif car elles contribuent à la croissance vaut :

$$\delta W_{\text{int}} = P_{\text{int}}\ dV \qquad \text{(C.2)}$$

Celui des forces extérieures δW_{ext} est négatif, car elles s'opposent à la croissance :

$$\delta W_{ext} = -P_{ext}\ dV \qquad \text{(C.3)}$$

D'après le 1er principe de la thermodynamique,

$$dE = \delta W_{\text{int}} + \delta W_{ext} \qquad \text{(C.4)}$$

Donc $2\pi\gamma R_c\, dR_c = (P_{\text{int}} - P_{ext})4\pi R_c^2\, dR_c$ (C.5)

C'est-à-dire $(P_{\text{int}} - P_{ext}) = \dfrac{2\gamma}{R_c}$ (C.6)

Pour établir l'équation de Kelvin, il faut maintenant calculer les valeurs de P_{int} et P_{ext}. Pour cela, considérons qu'un grain de rayon R_c en équilibre avec sa vapeur subisse une augmentation de rayon de courbure de R_c à $R_c + dR_c$. A l'équilibre, le potentiel chimique en phase gaz est égal au potentiel chimique en phase solide, avant et après l'évolution. Par conséquent, le changement de potentiel chimique en phase gaz est égal au changement de potentiel chimique en phase solide :

$$d\mu_g = d\mu_s \qquad \text{(C.7)}$$

A température constante, cette équation s'écrit :

$$V_m^g dP_g = V_m^s dP_s \qquad \text{(C.8)}$$

où V_m désigne le volume molaire et P la pression. Or, P_s et P_g sont reliés par l'équation C.6 :

$$(P_s - P_g) = \frac{2\gamma}{R_c}$$

Par conséquent, on peut réécrire dP_s sous la forme :

$$dP_s = dP_g - \frac{2\gamma}{R_c^2} dR_c \qquad \text{(C.9)}$$

En combinant C.8 et C.9, on obtient :

$$(V_m^g - V_m^s) dP_g = -\frac{2\gamma V_m^s}{R_c^2}\, dR_c \qquad \text{(C.10)}$$

En négligeant le volume molaire de la glace devant celui de la vapeur d'eau et en utilisant l'équation des gaz parfaits, on obtient la différentielle suivante :

$$\frac{dP_g}{P_g} = -\frac{2\gamma V_m^s}{RT}\,\frac{dR_c}{R_c^2} \qquad \text{(C.11)}$$

qui s'intègre pour donner l'équation de Kelvin :

$$P(R_c) = P(R_{c0})e^{\frac{2\gamma V_m^s}{RT}\left(\frac{1}{R_c} - \frac{1}{R_{c0}}\right)} \qquad \text{(C.12)}$$

Lord Kelvin étant le titre attribué à sir William Thomson, l'équation de Kelvin est également appelée équation de Gibbs-Thomson.

Annexe E :

Champs de diffusion sphérique, cylindrique et plan.

Nous allons calculer le flux de molécules qui diffusent en régime permanent vers un grain, placé à une distance R_c de l'origine O et dont la vapeur est apportée par une paroi située à la distance R_a de l'origine. La pression de vapeur en surface du grain vaut P_s et la pression en surface de la paroi vaut P_a. Les trois géométries plane, cylindrique et sphérique seront étudiées successivement. Dans tous les cas, le champ de diffusion vérifie l'équation de Laplace :

$$\Delta P = 0 \qquad \text{(D.1)}$$

et le flux de vapeur incident sur le grain est donné par la loi de Fick :

$$\Phi = -D_g \ \nabla P(R_c) \qquad \text{(D.2)}$$

où D_g est le coefficient de diffusion de la vapeur d'eau dans l'air.

Cas d'un champ de diffusion à symétrie plane (Figure D.1):

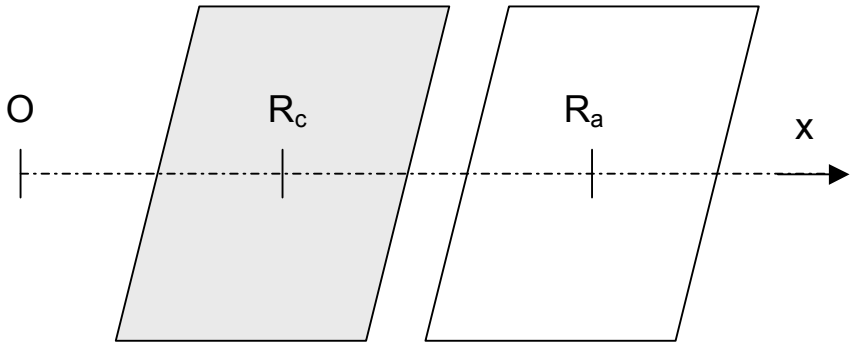


Figure D.1 :*Profil de diffusion plan. La vapeur diffuse suivant l'axe x entre la paroi et le grain situés aux distances R_a et R_c de l'origine O respectivement.*

L'équation de Laplace en coordonnées cartésiennes s'écrit

$$\frac{d^2P}{dx^2} = 0 \qquad \text{(D.3)}$$

Où x est la distance entre le point courant et l'origine. Cette équation s'intègre sous la forme :

$$P = A_{Plan}\, x + B_{Plan} \tag{D.4}$$

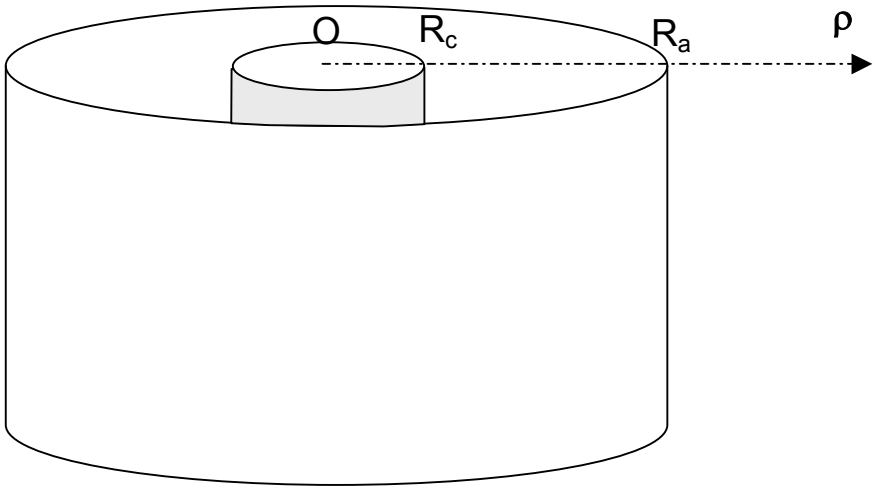
et les coefficients A_{Plan} et B_{Plan} sont déduits des conditions aux limites :

$$A_{Plan} = \frac{P_s - P_a}{R_c - R_a}$$
$$B_{Plan} = \frac{R_c P_a - R_a P_s}{R_c - R_a} \tag{D.5}$$

Le flux de diffusion plan est donné par la loi de Fick :

$$\Phi_{Plan} = D_g \frac{P_s - P_a}{R_a - R_c} \tag{D.6}$$

<u>Cas d'un champ de diffusion à symétrie cylindrique</u> (Figure D.2) <u>:</u>



<u>Figure D.2 :</u>*Profil de diffusion cylindrique. La vapeur diffuse suivant l'axe ρ entre la paroi et le grain situés aux distances R_a et R_c de l'origine O respectivement.*

En coordonnées cylindriques, l'équation de Laplace s'écrit cette fois

$$\frac{d^2P}{d\rho^2} + \rho\frac{dP}{d\rho} = 0 \tag{D.7}$$

Où ρ est la distance entre le point courant et l'origine. Cette équation s'intègre sous la forme :

$$P = A_{Cyl}\, Ln(\rho) + B_{Cyl} \tag{D.8}$$

et les coefficients A_{Cyl} et B_{Cyl} sont déduits des conditions aux limites :

$$A_{Cyl} = \frac{P_s - P_a}{Ln(R_c) - Ln(R_a)}$$
$$B_{Cyl} = \frac{Ln(R_c)P_a - Ln(R_a)P_s}{Ln(R_c) - Ln(R_a)} \tag{D.9}$$

Le flux de diffusion cylindrique est donné par la loi de Fick :

$$\Phi_{Cyl} = D_g \frac{P_s - P_a}{R_c \; Ln\left(\frac{R_a}{R_c}\right)} \qquad (D.10)$$

Cas d'un champ de diffusion à symétrie sphérique (Figure D.3):

En coordonnées sphériques, l'équation de Laplace s'écrit :

$$\frac{d^2P}{dr^2} + 2r\frac{dP}{dr} = 0 \qquad (D.11)$$

Où r est la distance entre le point courant et l'origine. Cette équation s'intègre sous la forme :

$$P = A_{Spher}\frac{R_c}{r} + B_{Spher} \qquad (D.12)$$

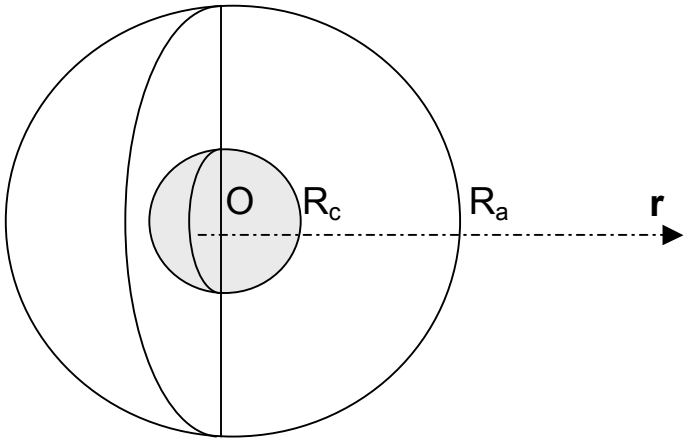


Figure D.3 :*Profil de diffusion sphérique. La vapeur diffuse suivant l'axe r entre la paroi et le grain situés aux distances R_a et R_c de l'origine O respectivement.*

et les coefficients A_{Spher} et B_{Spher} sont déduits des conditions aux limites :

$$A_{Spher} = \frac{P_s - P_a}{R_a - R_c}R_a$$
$$B_{Spher} = \frac{R_aP_a - R_cP_s}{R_a - R_c} \qquad (D.13)$$

Le flux de diffusion sphérique est donné par la loi de Fick :

$$\Phi_{Spher} = D_g \frac{P_s - P_a}{R_a - R_c}\frac{R_a}{R_c} \qquad (D.14)$$

Comparaison des flux diffusifs obtenus dans les 3 cas :

Lorsque l'on compare les équations D.6 et D.14, on constate que les flux de diffusion en symétrie sphérique et plane sont égaux au rapport R_a/R_c prés. Plus ce rapport est important, plus la différence de flux sera importante entre la symétrie plane et la symétrie sphérique. Ce rapport est toujours supérieur à 1 et la relation $\Phi_{Spher}>\Phi_{Plan}$ est donc toujours vérifiée.

En étudiant les fonctions (Φ_{Spher} - Φ_{Cy}) et (Φ_{Cyl} - Φ_{Plan}), on peut montrer que le flux de diffusion cylindrique a toujours une valeur intermédiaire entre les flux plan et sphérique, si bien que la relation suivante est établie entre les flux diffusifs :

$$\Phi_{Spher} > \Phi_{Cyl} > \Phi_{Plan} \qquad \text{(D.15)}$$

Annexe F :

Références bibliographiques

J.P.D. Abbatt. Interaction of HNO_3 with water-ice surfaces at temperatures of the free troposphere. *Geophys. Res. Lett*., Vol. 24:1479-1482, 1997.

W. Abdalati et K. Steffen. Accumulation and hoar effects on microwave emission in the Greenland ice-sheet dry-snow zones. *J. of Glaciol*., Vol. 44, 148:523-531, 1998

A.W. Adamson, L.M. Dormant et M. Orem. Physical adsorption of vapors on ice. *J. Colloid Interface Sci*., Vol. 25:206-217, 1967.

N. Akaiwa et P.W. Vorhees. Late-stage phase separation: Dynamics, spatial correlations and structure functions. *Phys. Rev. E*., Vol. 49, 5:3860-3880, 1994.

M.R. Albert. Modeling heat, mass, and species transport in polar firn. *Ann. Glaciol*., Vol. 23:138-143, 1996.

M.R. Albert, E. Shultz et F.E. Perron, Jr. Snow and firn permeability at siple dome, Antarctica. *Ann. of Glaciol*., Vol. 31:353-356, 2000.

M.R. Albert et E. Shultz. Snow and firn properties and transport processes at Summit Greenland. *Atmospheric Environment*, Vol. 36:2789-2797, 2002.

M.R. Albert, A.M. Grannas, J.W. Bottenheim, P.B. Shepson et F.E.Jr. Perron. Processes and Properties of Snow-Air Transfer in the High Arctic with Application to Interstitial Ozone at Alert, Canada. *Atmospheric Environment*, 2001.

R.B. Alley, J.F. Bolzan, I.M. Whillans. Polar firn densification and grain growth. *Ann. of Glaciol*., 3:7-10, 1982.

R.B. Alley, J.H. Perepezko, C.R. Bentley. Grain growth in polar ice I and II. *J. of Glaciol*., Vol.32, 112:415-433, 1986.

R.B. Alley, E.S. Saltzman, K.M. Cuffrey et J.J. Fitzpatrick. Summertime formation of depth hoar in central greenland. *Geophys. Res. Lett*., Vol. 17, 12:2393-2396, 1990.

J. Alkemper, V.A. Snyder, N. Akaiwa, P.W. Voorhees. Dynamics of Late-Stage Separation: a test of theory. *Phys. Rev. Let*., Vol. 82, 13:2725-2728, 1999.

M.P. Anderson, D.J. Srolovitz, G.S. Grest et P.S. Sahni. Computer simulation of grain growth: I. kinetics. *Acta metall*., Vol. 32,5:783-791, 1984.

K.G. Anlauf, R.E. Mickle, N.B.A. Trivett. Measurement of ozone during polar sunrise experiment 1992. *J. of Geophys. Res*., Vol. 99D, 345-353, 1994.

E.M. Arons, S.C. Colbeck. Geometry of heat and mass transfer in dry snow: a review of theory and experiment. *Rev. of Geophys*., Vol. 33, 4:463-493, 1995.

E.M. Arons, S.C. Colbeck, J.M.N.T. Gray. Depth-hoar growth rates near a rocky outcrop. *J. of Glaciol*., Vol 44, 148:477-484, 1998.

H.V. Atkinson. Theories of normal grain growth in pure single phase systems. *Acta. Metall.*, Vol. 36, 3:469-491, 1988.

A.H. Auer et D.L. Veal. The dimensions of cristals in natural clouds. *J. Atm. Sci.*, 1970.

H.J. Aufm Kampe, H.K. Weickmann et J.J. Kelly. The influence of temperature on the shape of ice crystals growing at water saturation. J. *Met.*, Vol. 8:168-174, 1951.

W.H. Barnes. *Proc. R. Soc.*, A125:670, 1929.

L.A. Barrie, J.W. Bottenheim, P.J. Schnell, P.J. Crutzen et R.A. Rasmussen. Ozone destruction and photochemical reactions at polar sunrise in the lower Arctic atmosphere. *Nature*, Vol. 334:138-141, 1988.

L.A. Barrie, B. Georgi, G. den Hartog, S. Landsberger, R. Staebler, D. Toom et D. Wu. Arctaic aerosol size-segregation chermical observations in relation to ozone depletion during polar sunrise 1992. *J. Geophys. Res.*, Vol. 99D:439-451, 1994.

T. Baunach, C. Fierz, P.K. Satyawali, M. Schneebeli. A model for kinetic grain growth. *Ann. of Glaciol.*, 32:1-6, 2001.

D. Beaglehole et D. Nason. Transition layer on the surface of ice. *Surf. Sci.*, Vol. 96:357-363, 1980.

W.A. Bentley et W.J. Humphreys. Snow crystals. *Reissue by Dover publications Inc.: New-York, 1962, McGraw-Hill: New-York*, 226p, 1931.

T. Bergeron. On the physics of cloud and precipitation. *Int. Union Geod. Geophys. En. Assem. Lisbon., Int. Assoc. Hydrol. Sci. Publi*. 20, 156p, 1935.

J.D. Bernal et R.H. Fowler. A theory of water and ionic solution, with particular reference to hydrogen and hydroxyl ions. *J. Chem. Phys.*, Vol. 1:515-548, 1933.

N. Bjerrum. K. Danske Vidensk selsk Skr., Vol. 27, 1951.

J.W. Bottenheim, A.J. Gallant et K.A. Brice. Measurements of NO_y species and O_3 at 82°N latitude. *Geophys. Res. Lett.*, Vol. 13:113-116, 1986.

J.W. Bottenheim, L.W. Barrie, E. Atlas, L.E. Heidt, H. Niki, R.A. Rasmussen et P.B. Shepson. Depletion of lower tropospheric ozone during arctic spring: the polar sunrise experiment 1988. *J. of Geophys. Res.*, Vol. 95:18555-18568, 1990.

A.D. Brailsford et P. Wynblatt. The dependence of Ostwald ripening kinetics on particle volume fraction. *Acta.Metall.*, Vol. 27:489-497, 1979.

R.J. Brook. Controlled grain growth. Treatise on materials science and technology. *Ed. By F.F.Y. Wang., Academic press, New York*, Vol. 9:331-364, 1976.

D.E. Brown, S.M. George, C. Huang, E.K.L. Wong, K.B. Rider, R.S. Smith et B.D. Kay. H_2O Condensation Coefficient and Refractive Index for Vapor-Deposited Ice Obtained from Molecular Beam and Optical Interference Measurements. *J. Phys. Chem.*, Vol. 100:4988-4995, 1996.

E. Brun. Investigation on wet-snow metamorphism in respect of liquid-water content. *Ann. of Glaciol.*, Vol. 13:22-26, 1989.

E. Brun, E. Martin, V. Simon, C. Gendre, C. Coleou. An energy and mass model of snow cover suitable for operational avalanche forecasting. *J. of Glaciol.*, Vol. 35, 121:333-342, 1989.

E. Brun, P.David, M. Sudul, G. Brunot. A numerical model to simulate snow cover stratigraphy for operational avalanche forecasting. *J. of Glaciol.*, Vol. 38, 128:13-22, 1992.

S. Brunauer, S. Deming, W.S. Deming, et E. Teller. On a Theory of the van der Waals Adsorption of Gases. *J. Am. Chem. Soc*., Vol. 62, 7:1723-1732, 1940.

S. Brunauer, P.H. Emmet, et E. Teller. Adsorption of gases in multimolecular layers. *J. Am. Chem. Soc*., Vol. 60:309-319, 1938.

JB. Brzoska, B. Lesaffre, C. Coléou, K. Xu et R.A. Pieritz. Computation of 3D curvature on a wet snow sample*. Eur. Phys. J. AP*, Vol. 7:45-57, 1999.

J.E. Burke et D. Turnbull. . *Prog. Metal. Phys*., Vol. 3, ,1952

W.K. Burton, , N. Cabrera et F.C. Frank. The growth of crystals and the equilibrium structure of their surfaces. *Phil. Trans. Roy. Soc. London*, Vol. 243A:299-358, 1951.

H. Cabane, D. Laporte, A. Provost. Experimental investigation of the kinetics of Ostwald ripening of quartz in silicic melts. *Contrib. Mineral. Petrol*., Vol. 142:361-373, 2001.

A. Cabanes. Microphysique du manteau neigeux. Evolution de la surface spécifique de la neige dans les Alpes et l'Arctique. Impact sur la chimie atmosphérique. *Thesis*, Université Joseph Fourier, Grenoble, 179p, 2002.

A. Cabanes, L. Legagneux, F. Dominé. Rate of evolution of the specific surface area of surface snow layers. *Environ. Sci. Technol*, 37 :661-666, 2003.

L. Chaix. Influence de la méthode de fabrication de la glace et de son histoire thermique sur ses propriétés de surface. *Thesis*, Université Joseph Fourier, Grenoble, 1997.

L. Chaix, J. Ocampo et F. Dominé. Adsorption of CH_4 on laboratory-made crushed ice and on natural snow at 77K. Atmospheric implications. *Comptes Rendus Acad. Sciences*, Vol. 322, série II :609-616, 1996.

A.A. Chernov. Stability of facetted shapes. *J. of Crystal Growth*, vol. 24/25:11-31, 1974.

L.T. Chu, M.T. Leu, L.F. Keyser. Heterogeneous reactions of HOCl + HCl → Cl_2 + H_2O and $ClONO_2$ + HCl → Cl_2 + HNO_3 on ice surfaces at polar stratospheric conditions. *J. Phys. Chem.*, Vol. 97:12798-12804, 1993.

S.C. Colbeck. Theory of metamorphism of wet snow. *CRREL Research Report* 313, 1973.

S.C. Colbeck. Thermodynamics of snow metamorphism due to variations in curvature. *J. of Glaciol*., Vol. 26, 94:291-301, 1980

S.C. Colbeck. An overview of seasonal snow metamorphism. *Rev. Geophys. and Space. Phys*., Vol. 20, 1:45-61, 1982.

S.C. Colbeck. Theory of metamorphism of dry snow. *J. Geophys. Res*., Vol. 88, C9:5475-5482, 1983a.

S.C. Colbeck. Ice crystal morphology and growth rates at low supersaturations and high temperatures. *J. Appl. Phys*., Vol. 54:2677-2682, 1983b.

S.C. Colbeck. Classification of seasonal snow cover crystals. *Water Resources Res*., Vol. 22, 9:59S-70S, 1986.

S.C. Colbeck. Snow crystal growth with varying surface temperatures and radiation penetration. *J. Glaciol*., Vol. 35, 23-29, 1989.

S. Colbeck, E. Akitaya, R. Armstong, H. Gubler, J. Lafeuille, K. Lied, D. McClung et E. Morris. The International Classification for Seasonal Snow on the Ground, ICSI, IGS, 1990.

S.C. Colbeck. The layered character of snow covers. *Rev. of Geophys*., 29:81-96, 1991.

S.C. Colbeck. A review of sintering in seasonal snow. *C.R.R.E.L. Rep*. 97-10, 1997.

S.C. Colbeck. Sintering in a dry snow cover. *J. of App. Phys*., Vol. 84, 8:4585-4589, 1998.

S.C. Colbeck. Sintering of unequal grains. *J. of App. Phys*., Vol. 89, 8:4612-4618, 2001.

H. Dang, C. Genthon, E. Martin. Numerical modelling of snow cover over polar ice sheets. *Ann. of Glaciol*., Vol. 25:170-176, 1997.

R.E. Davis, J. Dozier et R. Perla. Measurement of snow grain properties. *In Seasonal Snowcovers: physics, chemistry, hydrology. Ed. Reidel publishing company*. :63-74, 1987.

D. Davis et al. *Geophys. Res. Lett*., Vol. 28:3625, 2001.

P. Debye. Polar molecules. *Chemical Catalog Company, Reinhold, New-York*, 1929.

R.T. De Hoff. Generalized micro-structural evolution by interface controlled coarsening. *Acta. Metall. Mater*., Vol. 32:43-47, 1984.

R.T. De Hoff. A geometrically general theory of diffusion controlled coarsening. *Acta. Metall. Mater*., Vol. 39:2349-2360, 1991.

B. Demirdjian, D. Ferry, J. Suzanne, C. Toubin, S. Picaud, P.N.M. Hoang et C. Girardet. Structure and dynamics of ice Ih films upon HCl adsorption between 190 and 270 K. I. Neutron diffraction and Quasielastic neutron scattering experiments. *J. Chem. Phys*., Vol. 116:5143-5149, 2002.

A. Denoth. An electronic device for long-term snow wetness recording. *Ann. of Glaciol*., Vol. 19:104-106, 1994.

M.R. De Quervain. On metamorphism and hardening of snow under constant pressure and temperature gradient. Int. Ass. Of Sci. Hydrol.,Vol. 46:225-239, 1958.

R.E. Dickenson, G.A. Meehl et W.M. Washington. Ice-albedo feedback in a CO_2-doubling simulation. *Climate change*, Vol. 10, 3:241-248, 1987.

F. Dominé, E. Thibert, E. Silvente, M. Legrand et J-L. Jaffrezo. Determining past atmospheric HCl mixing ratios from ice core analyses. *J. Atmos. Chem*., Vol. 21:165-186, 1995.

F. Dominé et E. Thibert. Mechanism of incorporation of trace gases in ice grown from the gas phase. *Geophys. Res. Lett*., Vol. 23:3627-3630, 1996.

F. Dominé, L. Chaix et L. Hanot. Reanalysis and new measurements of N_2 and CH_4 adsorption on ice and snow. *J. Colloid. Interf. Sci*., Vol. 227:104-110, 2000.

F. Dominé, A. Cabanes, A-S. Taillandier et L. Legagneux. Specific surface area of snow samples determined by CH_4 adsorption at 77 K, and estimated by optical microscopy and scanning electron microscopy. *Environ. Sci. Technol*., Vol. 35 :771-780, 2001.

F. Dominé, A. Cabanes et L. Legagneux. Structure, microphysics and surface area of the Arctic snowpack near Alert, during Polar Sunrise Experiment 2000. *Atmospheric Environment*, Vol. 36 :2753-2765, 2002.

F. Dominé et L. Rey-Hanot. Adsorption isotherms of acetone on ice between 193 and 213 K. *Geophys. Res. Lett*., Vol. 29, in press, 2002.

F. Dominé et P.B. Shepson. Air-snow interactions and atmospheric chemistry. *Science*, Vol. 297:1506-1510, 2002.

F. Dominé, T. Lauzier, A. Cabanes, L. Legagneux, , W.Kuhs, K.Techmer, T.Heinrichs. Snow metamorphism as revealed by SEM. *Microscopy research and technique*, in press.

A. Döppenschmidt, et H-J. Butt. Measuring the thickness of the liquid-like layer on ice surfaces with atomic force microscopy. *Langmuir*, Vol. 16:6709-6714, 2000.

P. Duval. Grain growth and mechanical behaviour of polar ice. *Ann. of Glaciol*., Vol. 6:79-82, 1985.

P. Duval et C. Lorius. Crystal size and climatic record down to the last ice age from Antarctic ice. *Earth Planet. Sci. Let*., Vol. 48:59-64, 1980.

M. Faraday. *Philos. Mag*., Vol. 17:162, 1859.

S.R. Fassnacht, J. Innes, N. Kouwen, et E.D. Soulis. The specific surface area of fresh dendritic snow crystals. *Hydrol. Process*., Vol. 13:2945-2962, 1999.

F. Flin, JB. Brzoska, B. Lesaffre, C. Coléou et R.A. Pieritz. Full three-dimensional modelling of curvature-dependent snow metamorphism: first results and comparison with experimental tomographic data. *J. Phys. D: Appl.Phys*., Vol. 36:1-6, 2003a.

F. Flin, JB. Brzoska, B. Lesaffre, C. Coléou et R.A. Pieritz.Three-dimensionnal geometric measurements of snow microstructural evolution under isothermal conditions. In press, 2003b.

F.C. Frank. The influence of dislocations on crystal growth. *Discus. Faraday. Soc.,* Vol. 5:48-54, 1949.

F.C. Frank. Snow crystals. *Contemp. Phys.* Vol. 23, 3-22, 1982.

N. Fukuta et Q.J. Lu. Surface microphysical mechanism for ice crystal growth habit development. *Atmos. Res*., Vol. 32:31-43, 1994.

N; Fukuta et L.A. Walter. Kinetics of hydrometeor growth from a vapor-spherical model. *J. of Atm. Sci*., Vol. 27:1160-1172, 1970.

Y. Furukawa, M. Yamamoto et T. Kuroda. Ellipsometric study of the transition layer on the surface of an ice crystal. *J. of Cryst. Growth*., Vol. 82: 665-677, 1987.

C. Girardet et C. Toubin. Molecular atmospheric pollutant adsorption on ice : a theoreticall survey. *Surface Sci. Rep*., 2001.

J.W. Glen et M.F. Perutz. The growth and deformation of ice crystals. *J. Glaciol*., Vol. 2:397-403, 1954.

T. Gonda. The growth of small ice crystals in gases of high and low pressures. *J. Met. Soc. Japan*., Vol. 54:233-239, 1976.

T. Gonda. The diffusion of the diffusion of vapor and heat on the morphology of ice crystals grown from the vapor. *J. Cryst. Growth*, Vol. 49:173-181, 1980.

T. Gonda et M. Komabayashi. Growth of ice crystals in the atmosphere of helium-argon mixture. *J. Meteor. Soc. Japan*., Vol. 48:440-451, 1970.

T. Gonda et M. Komabayashi. Skeletal and dendritic structures of ice as a function of thermal conductivity and vapour diffusivity. *J. Meteor. Soc. Japan*., Vol. 49:32-41, 1971.

A.J. Gow. Snow studies in Antarctica. *CRREL Research Report* 177, 1965.

A.J. Gow. On the rates of growth of grains and crystals in south polar firn. *J. of Glaciol*., Vol. 8, 53:241-252, 1969.

A.J. Gow. Depth-time-temperature relationship of ice crystal growth in polar glacier. *CRREL Research. Report*., 300, 1971.

H.B. Granberg. Distribution of grain sizes and internal surface area and their role in snow chemistry in a sub-arctic snow cover. *Ann. of Glaciol*., Vol. 7:149-152, 1985.

A.M. Grannas, P.B. Shepson, C. Guimbaud, A-L. Sumner, M. Albert, W. Simpson, F. Dominé, H. Boudries, J.W. Bottenheim, H.J. Beine, R. Honrath et X. Zhou. A study of carbonyl compounds and photochemistry in the arctic atmospheric boundary layer. *Atmospheric Environment*, Vol. 36:2733-2742, 2002.

D.M. Gray et D.H. Male. *Handbook of snow, Pergamon, Toronto*, 1981.

S.J. Gregg et K.S.W. Sing. Adsorption, surface area and porosity. *Academic Press, London*, 1982.

C. Greskovitch et K.W. Lay. Grain growth in very porous Al_2O_3 compacts. *Am. Ceram. Soc*., Vol. 55, 3:142-146, 1971.

J. Hallett et J. Mason. Influence of organic vapours on the crystal habit of ice. *Nature*, Vol. 181:467-469, 1958.

L. Hanot et F. Dominé. Evolution of the surface area of a snow layer. *Environ. Sci. Technol*., Vol. 33, 4250-4255, 1999.

D.R. Hanson et A.R. Ravishankara. Investigation of the reactive and nonreactive processes involving $ClONO_2$ and HCl on water and nitric acid doped ice. *J. Phys. Chem*., Vol. 96:2682-2691, 1992.

M. Hausmann et U. Platt. Spectroscopy measurement of bromine oxyde in the high arctic during polar sunrise experiment 1992. *J. of Geophys. Res*., Vol. 99:399-413, 1994.

D.R. Haynes, N.J. Tro et S.M. George. Condensation and evaporation of H_2O on ice surfaces. *J. Phys. Chem*., Vol. 96:8502-8509, 1992.

K. Higuchi. On the shapes of ice crystals. *J. of Met. Soc. Japan*., Vol. 39:237-248, 1961.

M. Hillert. On the theory of normal and abnormal grain growth. *Acta. Metal*., Vol. 13:227-238, 1965.

P.V. Hobbs. Ice Physics. *Clarendon press, Oxford*, 1974,.

J.T. Hoff, D. Mackay, C.Q. Jia et F. Wania. Measurement of the specific surface area of snow using the nitrogen adsorption technique. *Environ. Sci. Techn*., Vol. 32:58-62, 1998.

T. Hondoh, K. Azuma, et A. Higashi. Self interstitials in Ice. *Journal de Physique*, Vol. 48:183-187, 1987.

R.E. Honrath, S. Guo, M.C. Peterson, M.P. Dzobiak, J.E. Dibb et M.A. Arsenault. Photochemical production of gas phase NO_x from ice-crystal NO_3^-. *J. of Geophys. Res*., Vol. 105:24183-24190, 2000.

S. Houdier, S. Perrier, F. Dominé, A. Cabanes, L. Legagneux, A.M. Grannas, C. Guimbaud, P.B. Shepson, H. Boudries et J. Bottenheim. Acetaldehyde and acetone in the Arctic snowpack during the ALERT2000 campaign. Snowpack composition, incorporation processes and atmospheric impact. *Atmospheric Environment*, Vol. 36:2609-2618, 2002.

J.N. Israelachvili. Intermolecular and surface forces. *Academic press, New-York*, 1985.

J.-L. Jaffrezo, J. Dibb, R. Bales et A. Neftel. Current atmospheric studies at Summit (Greenland) and implications for future research. In: NATO ASI, Ice core chemistry of global biogeochemical cycles, *(ed by R.J. Delmas) Springer-Verlag, Berlin,* 1994.

K. Jellinek, et S. Ibrahim. Sintering of powdered ice. *J. Colloid Interface Sci*., Vol. 25:245-254, 1967.

B.T. Jobson et al.. Measurements of C2-C6 hydrocarbons during the polar sunrise experiment: evidence for Cl atom and Br atom chemistry. *J. Geophys. Res.*, Vol. 99:355-368, 1994.

R. Jordan. A One-Dimensionnal temperature model for a snow cover. *CRREL Special Report* 91-16, 1991.

Kayser, 1881.

V.W. Keller, C.V. McKnight et J. Hallett. Growth of ice disks from the vapor and the mechanism of habit change of ice crystals. *J. Cryst. Growth*, Vol. 49:458-464, 1980.

J. Kepler. A new year's gift or on the six-cornered snowflake. *Ed. and Trans. C. Hardie (1966), Oxford press*, p74, 1611.

W.M. Ketcham et P.V. Hobbs. Step growth on ice during the freezing of pure water. *Phil. Mag*., Vol. 18:659-661, 1968.

K. Kikuchi et A.W. Hogan. Properties of diamond dust type ice crystals observed in summer seasons at Admundsen-Scott south pole station. *J. Met. Soc. Japan*, Vol.57:180-190, 1979.

W.D. Kingery. Regelation, surface diffusion and ice sintering. *J. of Appl. Phys*., Vol.31:833-838, 1960.

C.A. Knight. Surface layers on ice. *J. Geophys. Res*., Vol. 101:12921-12928, 1996.

T. Kobayashi. The ice crystals of rectangular plane form. *Contri. Inst. Low Temp. Sci*., Vol. 5:1-5, 1954.

T. Kobayashi. Experimental researches on the snow crystal habit and growth by means of a diffusion cloud chamber. *75ème Ann. J. Met. Soc. Japan*, Vol. 75:38-44, 1957.

T. Kobayashi. The growth of snow crystal at low supersaturation. *Phil. Mag*., Vol. 6:1363-1370, 1961.

T. Kobayashi et T. Kuroda. Morphology of snow crystals. *Ed. Sunagawa, Terra Scientific Publishing Company, Tokyo*:645-743, 1987.

L. Krastanow. Über die Bildung und das wachstum der Eiskristalle in der Atmosphäre. *Met. Z.*, Vol. 60:15-26, 1943.

W.F. Kuhs et M.S. Lehmann. The structure of Ice-Ih. *Water Sci. Rev. 2*: 1-65, 1986.

T. Kuroda et R. Lacmann. Growth kinetics of ice from the vapour phase and its growth form. *J. of Crys. Growth*., Vol. 56:189-205, 1982.

D. Lamb et W.D Scott. Linear growth rates of ice crystals grown from the vapor phase, *J. Crst. Growth*, 12, 21-31, 1972.

D. Lamb et W.D Scott. The mechanism of ice growth and habit formation, *J. Atmos. Sciences*, 31, 570-580, 1974.

F.F. Lange, B.J. Kellett. Thermodynamics of densification: II Grain growth in porous compacts and relation to densification. *J. Am. Ceram. Soc*., Vol. 72, 5:735-741, 1989.

Legrand, M., et Mayewski, P. (1997) Glaciochemistry of polar ice cores: a review. *Rev. Geophys.* 35, 219-243.

Leu, M.T (1988) Laboratory studies of sticking coefficients and heterogeneous reactions important in the Antarctic stratosphere. *Geophys. Res. Lett.* 15, 17-20.

K.G. Libbrecht. A cylindrically Symmetric Green's function approach for modelling the crystal growth morphology of ice. *Phys. Rev. E*, Vol. 60:1967, 1999.

K.G. Libbrecht et H. Yu. Crystal growth in the presence of surface melting: supersaturation dependence of the growth of columnar ice crystals. *J. of Cryst. Growth*, 2000.

I.M. Lifshitz et V.V. Slyozov. . *J. Phys. Chem. Solids*., Vol. 19, 35, 1961.

N.P. Louat. On the theory of normal grain growth. *Acta. Metal*., Vo. 22:721-724, 1974.

A. Lundberg. Laboratory calibration of TDR-probes for snow wetness measurements. *Cold Reg. Sci. Technol.*, Vol. 25:197-205, 1997.

J.R. McConnell, J.R. Winterle, R.C. Bales, A.M. Thompson et R.W. Stewart. Physically based inversion of H_2O_2 to atmospheric concentrations at south pole. *Geophys. Res. Lett*., Vol. 24, 4:441-444, 1997.

J.R. McConnell, R.C. Bales, R.W. Stewart, A.M. Thompson, M.R. Albert et R. Ramos. Physically based modelling of atmosphere-to-snow-to-firn transfer of H_2O_2 at south pole. *Geophys. Res. Lett*., Vol. 24, 4:441-444, 1997.

A.R. MacKenzie, P.H.Haynes. The influence of surface kinetics on the growth of stratospheric ice crystals. *J. of Geophys. Res*., Vol. 97, D8:8057-8064, 1992.

D. Marbouty. An experimental study of temperature-gradient metamorphism. *J. of Glaciol*, Vol. 26, 94:303-312, 1980.

M. Marder. *Phys. Rev. A*, Vol. 36:858, 1987.

J.A. Marqusee et J. Ross. Theory of Ostwald ripening : competitive growth and its dependance on volume fraction. *J. Chem. Phys*., Vol. 80 :536-543, 1984.

E. Mayer et R. Pletzer. Amorphous ice. A microporous solid : astrophysical implications. *J. Phys.*, Vol. 48, C1:581- 586, 1987.

C.V. McKnight et J. Hallett. X-Ray topographic studies of dislocations in vapor-grown crystals. *J. of Glaciol*., Vol. 21:397-408, 1978.

R.E. Mickle, J.W. Bottenheim, W.R. Leaitch et W. Evans. Boundary layer ozone depletion during AGASP-II. *Atmospheric Environment,* Vol. 23:2443-2449, 1989.

Y. Mizuno. *J. of Glaciol*., Vol. 85:409, 1978.

Y. Mizuno et N. Hanafusa. Studies of surface properties of ice using nuclear magnetic resonnance. *J. de Phys*., Vol. 48, C1:511-517, 1987.

W.W. Mullins et R.F. Sekerka. Morphological stability of a particle growing by diffusion or heat flow. *J. Appl. Phys*., Vol. 34:323-329, 1963.

U. Nakaya. The formation of ice crystals in Compendium of meteorology. *Ed. Malone, T.F., Am. Met. Soc*.:207-220, 1951.

U. Nakaya. Snow crystals: natural and artificial. *Harvard University Press*, 174p, 1954.

H. Narita. Specific surface of deposited snow II. *Low Temp. Sci*., Vol. 29 A:69-81, 1971.

H. Nelson et M.B. Baker. New theoretical framework for studies of vapor growth and sublimation of small ice crystals in the atmosphere. *J. of Geophys. Res.,* Vol. 101:7033-7047, 1996.

J. Nelson. Sublimation of ice crystals. *J. Atmos. Sci*., Vol. 55:910-919, 1998.

J. Nelson et C. Knight. Snow crystal habit change explained by layer nucleation. *J. Atmos. Sci*., Vol. 55:1452-1465, 1998.

K. Nishida et H. Narita. Three-dimensional observations of ice crystal characteristics in polar ice sheets. *J. Geophys. Res*., Vol. 101:21331-21317, 1996.

W. Ostwald. Analytische Chemie, 3rd edition. *Engelmann, Leipzig,* 1901.

L. Pauling. The structure and entropy of ice and other crystals with randomness of atomic arrangement. *J. Am. Chem. Soc*., Vol. 57:2680-2684, 1935.

R. Perla, J. Dozier et R.E. Davis. Preparation of serial sections in dry snow specimens. *J. Microsc*., Vol. 141:111-114, 1986.

Perrier. Aldéhydes et cétones dans l'environnement : de la phase gaz à la phase condensée. *Thesis*, Université Joseph Fourier, Grenoble, 146p, 2002.

S. Perrier, P. Sassin et F. Dominé. Diffusion and solubility of HCHO in ice : preliminary results. *Can. J. of Phys*., in press, 2002.

V. F. Petrenko et R. W. Withworth. Physics of ice. *Oxford University Press: New York*, 1999.

A. Pimpinelli et J. Vilain. Physics of crystal growth. *Cambridge University Press, ISBN 0521551986*, 377p, 1998.

P.L.M. Plummer. Physics and chemistry of ice. *Hokkaido University Press, Sapporo*, 1992.

J.W. Pomeroy et D.M. Gray. Saltation of snow. *Water Resources Res*., Vol. 26, 7:1583-1594, 1990.

H.R. Pruppacher et J.D. Klett. Microphysics of clouds and precipitation. *Reidel, Dordrecht*, 1978.

C. Raymond et K. Tusima. Grain coarsening of water-saturated snow. *J. of Glaciol*., Vol. 22, 86:83-105, 1979.

M.J. Readey et D.W. Readey. *J. Am. Ceram. Soc*., Vol. 70, 1987.

L. Rey-Hanot. Adsorption de gaz traces sur la glace. Applications à la chimie des nuages et du manteau neigeux. *Thesis*, Université Joseph Fourier, Grenoble, 295 p, 1999.

D.A. Robinson, K.F. Dewey et R.R. Heim, Jr. Global snow cover monitoring: an update. *Bull. Amer. Meteor. Soc*., vol. 74:1689-1696, 1993.

B. Schmitt. La surface de la glace, structure, dynamique et interactions. Implications astrophysiques. *Thesis*, Université Joseph Fourier, Grenoble, 272 pages, 1986.

H. Schwander, B. Mayer, A. Ruggaber, A. Albold, G. Seckmeyer, P. Koepke. Method to determine snow albedo values in ultraviolet for radiative transfer modeling. *Appl. Optics*., Vol. 38:3869-3875, 1999.

T. Sei et T. Gonda. The growth mechanism and the habit change of ice crystals growing from the vapor phase. *J. of Cryst Growth*, Vol. 94:697-707, 1989.

G. Seligman. Snow structure and ski fields. *Macmillan, London*, 1936.

C.A. Shuman et R.B. Alley. Spatial and temporal characterization of hoar formatrion in central greenland using SSM/I brightness temperatures. *Geoph. Res. Let.*, Vol. 20, 23:2643-2646, 1993.

W.R. Simpson, M.D. King, H.J. Beine, R.E. Honrath et X.Zhou. *Atmospheric Environment*, Vol. 36:2663, 2002.

S.A. Sokratov. Parameters influencing the recrystallization rate of snow. *Cold Reg. Sc. and Techn.*, Vol. 33:263-274, 2001.

S. Solberg O. Hermansen, E. Joranger, N. Schmidtbauer, F. Stordal et O. Hov. Tropospheric ozone depletion in the Arctic during spring measurements on the Zeppelin mountain on Spitzbergen. *NILU Report OR 27/94 ISBN 82-425-0575-6*, 1994.

S. Solomon. The mystery of the Antarctic ozone "hole". *Rev. Geophys.*, Vol. 26:132-148, 1988.

V.A. Snyder, J. Alkemper, P.W. Voorhees. The development of spatial correlations during Ostwald ripening: a test of theory. *Acta. Mater.*, Vol. 48:2689-2701, 2000.

V.A. Snyder, J. Alkemper, P.W. Voorhees. Transient Ostwald ripening and the disagreement between steady-state coarsening theory and experiment. *Acta. Mater.*, Vol. 49:699-709, 2001.

C.W. Spicer, R.A. Plastridge, K.L. Foster, B.J. Finlayson-Pitts, B.J. Bottenheim, A.M. Grannas et P.B. Shepson. Molecular halogens before and during ozone depletion events in the arctic at polar sunrise: concentrations and sources. *Atmospheric Environment*, Vol. 36:2721-2731, 2002.

D.J. Srolovitz, M.P. Anderson, P.S. Sahni et G.S. Grest. Computer simulation of grain growth: II. Grain size distribution, topology and local dynamics. *Acta metall.*, Vol. 32,5:793-802, 1984.

R.N. Stevens et C.K.L. Davies. Self-consistent forms of the chemical rate theory of Ostwald ripening. *J. of Mat. Sc.*, Vol. 37:765-779, 2002.

K. Steffen, W. Abdalati, I. Sherjal. Facetted crystal formation in the northeast Greenland low-accumulation region. *J. of Glaciol.*, Vol. 45, 149:63-68, 1999.

M. Sturm, J. Holmgren, M. König et K. Morris. The thermal conductivity of seasonal snow. *J. of Glaciol.*, Vol. 43,143:26-41, 1997.

M. Sturm et C.S. Benson. Vapor transport, grain growth and depth-hoar development in the subarctic snow. *J. of Glaciol.*, Vol. 43, 143:42-59, 1997.

A.L. Sumner et P.B. Shepson. Snowpack production of formaldehyde and its effect on the Arctic troposphere. *Nature*, Vol. 398:30-233, 1999.

A.L. Swanson et al. *Atmospheric environment*, Vol. 36 :2671, 2002.

C. Toubin, S. Picaud, P.N.M. Hoang, C. Girardet, B. Demirdjian, D. Ferry et J. Suzanne. Dynamics of ice layers deposited on MgO: Quasielastic neutron scattering experiments and molecular dynamics simulations. *J. Chem. Phys.*, Vol. 114:6371, 2001.

C. Toubin, S. Picaud, P.N.M. Hoang, C. Girardet, B. Demirdjian, D. Ferry et J. Suzanne. Structure and dynamics of ice Ih films upon HCl adsorption between 190 and 270 K. I. Neutron diffraction and Quasielastic neutron scattering experiments. *J. Chem. Phys.*, Vol. 116:5150, 2002.

E.E. Underwood. Quantitative stereology. *Reading, MA, Addison-Wesley Publishing*, 1970.

C.J. Van de Veen. State of balance of the cryosphere. *Rev. of Geophys.*, Vol. 29,3:433-455, 1991.

C. Wagner. Theorie der Alterung von Niederschlägen durch Umlösen. *Z. Elektrochemie*, Vol. 65:581-591, 1961.

W.P. Wergin, A. Rango et E.F. Erbe. Observations of Snow Crystals Using Low-Temperature Scanning Electron Microscopy. *Scanning*, Vol. 17:41-49, 1995.

J.S. Wettlaufer et J.G. Dash. *Sci. Am.*, Vol. 86, 2000.

G. Wulff. Zur Frage der Geschwindigkeit des Wachstums und der Auflösung der Kristallflächen. Z. Kristallogr., Vol. 34:449, 1901.

J. Yang, R.E. Honrat, M.C. Peterson, J.E. Dibb, A-L. Sumner, P.B. Shepson, M. Frei, H-W. Jacobi, A. Swanson et N. Blake. Impact of snowpack photochemistry on levels of OH and peroxy radicals at Summit, Greenland. *Atmospheric Environment*, Vol. 36:2523-2534, 2002.