HAL
open science

Modélisation de la transformation de la neige en glace à la surface des calottes polaires : étude du transport des gaz dans ces milieux poreux

Laurent Arnaud

To cite this version:

Laurent Arnaud. Modélisation de la transformation de la neige en glace à la surface des calottes polaires : étude du transport des gaz dans ces milieux poreux. Glaciologie. Université Joseph-Fourier - Grenoble I, 1997. Français. NNT : . tel-00709566

HAL Id: tel-00709566

https://theses.hal.science/tel-00709566

Submitted on 19 Jun 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

Modélisation de la transformation de la neige en glace à la surface des calottes polaires ; Etude du transport des gaz dans ces milieux poreux.

Laurent ARNAUD

Soutenance prévue le 4 juin 1997

Composition du Jury :

M.	Yves BRECHET	
M.	Michel CAMPILLO	
M.	Gilbert FANTOZZI	
M.	Didier BERNACHE-ASSOLANT	Rapporteur
M.	Philippe JEAN-BAPTISTE	Rapporteur
M.	Paul DUVAL	Directeur de Thèse
M.	Jean-Marc BARNOLA	Co-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

Table des Matières

Remerciements 3

Résumé 11

Chapitre I : Introduction 13

Chapitre II : Caractérisation de la structure du névé polaire 17

I. Introduction 17
II. Caractérisation du névé polaire : méthode expérimentale 18
II.1 Introduction et bibliographie 18
II.1.1 Observation de lames minces en lumière transmise 19
II.1.2 Observation de surface en lumière réfléchie 19
II.2 Une nouvelle technique : l'observation d'échantillons sublimés en épiscopie coaxiale 20
II.2.1 L'épiscopie coaxiale 20
II.2.2 Sublimation des échantillons 21
II.2.3 Résultats des prises d'images réalisées pour les études de structure 23
II.3 Conclusion 25
III. Le traitement et l'analyse d'image 26
III.1 Introduction 26
III.2 Acquisition et traitement numérique des images 28
III.2.1 Acquisition et reconstruction du champ à analyser 28
III.2.2 Filtrage et seuillage 28
III.3 Paramétrisation des structures 30
III.3.1 Définition et notation des paramètres bruts extraits de l'analyse d'image 30
III.3.2 La porosité : validation de la méthode de caractérisation du névé 34
II.3.3 Les paramètres de structure du névé spécifiques à la modélisation 39
IV. Conclusion 47

Chapitre III : Le grossissement des grains et son influence sur la microstructure du névé polaire49

I. Introduction 49
II. Evolution de la taille moyenne des cristaux : loi de croissance. 50
II.1 Introduction et définition de la taille moyenne 50

II.2 Résultats expérimentaux 51
II.3 Vitesse de croissance et énergie d'activation 55
II.4 Loi de croissance théorique 56
II.4.1 Loi de croissance parabolique : le cas général. 57
II.4.2 Effet des bulles d'air : la transition névé-glace bulleuse. 58
II.4.3 Influence du réseau poreux : le névé. 60
II.4.4 Taille initiale des grains : la transition neige-névé. 64
II.5 Conclusion 64
III. Distribution de la taille et topologie des grains dans le névé et la glace 65
III.1 Introduction 65
III.2 Distribution de la taille relative des grains 65
III.2.1 Distributions expérimentales en fonction de la densité relative 65
III.2.2 Distributions expérimentales et distributions théoriques 71
III.2.3 Distributions expérimentales en fonction du site 76
III.3 Résultats expérimentaux et simulation numérique 3D du grossissement normal des grains . 79
III.3.1 Introduction et description de la simulation numérique utilisée 79
III.3.2 Validation de la simulation du grossissement normal d'Anderson et al. par les données du névé 80
III.3.3 Application à la description 3D de la microstructure des grains 88
IV. Conclusion 90

Chapitre IV : Densification du névé polaire **93**

I. Introduction 93
II. Modélisation de la densification du névé polaire : 96
II.1 Abstract 96
II.2 Introduction 96
II.3 Density profiles in polar firn and bubbly ice. 98
II.4.1 Second stage: firn ($0.6 < D < 0.9$) 100
II.4.2 First part of the final stage: bubbly ice ($0.9 < D < 0.95$) 101
II.5 Comparison with experimental data 102
II.6 Grain growth in snow, firn and ice 105
II.7 Conclusion 105
II.8 Appendix : Average contact area (a) and coordination number (Z) versus relative density (D). 106
II.9 Conclusion 108
III. Transition neige-névé 109
III.1 Définition de la transition neige-névé 109
III.2 Densité à la transition neige-névé : D_0 110
III.2.1 Observation des variations de D_0 en fonction des sites 110
III.2.2 Effet de la température sur les cinétiques des processus de déformation 111
IV. Evolution de la structure pendant la densification 113
IV.1 Paramètre de structure : β 113
IV.2 Comparaison des structures 114

V. Application glaciologique : calcul de l'âge de la glace à la fermeture des pores. 118
V.1 Age et profondeur de la zone de fermeture des pores : t_f et z_f 118
V.2 Le modèle de densification et la transition neige-névé 119
VI. Conclusion 123

Chapitre V : Modélisation physique de la fermeture des pores dans le névé polaire 125

I. Introduction et présentation des applications glaciologiques de la modélisation 125
II. Présentation du modèle de fermeture des pores dans le névé polaire 128
II.1 Description générale et hypothèses 128
II.1.1 Description géométrique du névé poreux 128
II.1.2 Densification et grossissement 130
II.1.3 La fermeture des pores 131
II.1.4 La percolation et la variabilité de la densité 132
II.2 Equations de base du modèle 134
II.2.1 Définitions, notations et domaines de variation des variables 134
II.2.2 Conditions générales de fonctionnement du modèle 136
II.2.3 Volume des pores ouverts avant la fermeture 137
II.2.4 Application du critère de fermeture 137
II.2.5 Evolution du volume des pores fermés pendant la fermeture 140
III. Résultats de la modélisation 142
III.1 Fermeture des pores et mesures expérimentales de porosité fermée 143
III.1.1 Mesures expérimentales du volume des pores fermés 143
III.1.2 Optimisation des paramètres libres sur le site de Vostok 143
III.1.3 Validation sur les sites de De08 et Summit 146
III.2 Fermeture des pores et teneur en gaz 148
III.2.1 Mesures expérimentales de teneur en gaz : 148
III.2.2 Variations de k en fonction des sites 149
III.3 Tests de sensibilité 151
III.4 Bilan des résultats de la modélisation pour les conditions climatiques actuelles 154
III.4.1 Variation de k en fonction de la température 154
III.4.2 Fermeture des pores et structure du névé 155
III.4.3 Les origines des différences de structure entre les sites : relation entre k et D_0 157
IV. Application prédictive du modèle de fermeture à des conditions climatiques glaciaires 161
IV.1 Modélisation de la teneur en gaz pour des conditions glaciaires 161
IV.2 Effet mémoire de la structure du névé dans la glace : ($n_{b/g}$) 164
IV.3 Les possibilités intrinsèques d'une association des modélisations de la densification et de la fermeture des pores 166
V. Conclusion 168

Chapitre VI : Modélisation du transport des gaz à travers le névé polaire depuis l'atmosphère jusqu'aux bulles de la glace. 171

I. Introduction 171
II. Modèle de transport et de piégeage des gaz dans le névé polaire 172
II.1 Introduction et situation du modèle par rapport aux travaux précédents 172
II.2 Le modèle de transport des gaz et le névé 174
II.2.1 Description du névé vu par la phase gazeuse 174
II.2.2 Hypothèses sur la structure du névé 178
II.2.3 Paramétrisations et notations concernant le névé 179
II.3 Le modèle de transport et la phase gazeuse 181
II.3.1 Hypothèses sur le comportement de la phase gazeuse 181
II.3.2 Notations utilisées dans la modélisation du transport des gaz 182
II.4 Les équations de conservation 184
II.4.1 Conservation de l'air 184
II.4.2 Conservation du gaz trace 190
II.5 Organisation et fonctionnement du modèle 192
III. Etude des coefficients de diffusion effectifs dans le névé polaire : D_{eff} 193
III.1 Introduction : 193
III.2 Coefficients de diffusion moléculaire : D_{ij} ou D_0 194
III.2.1 Calcul de D_{ij} par la théorie cinétique des gaz et la paramétrisation de Bzowski et al. 194
III.2.2 Mesures des coefficients de diffusion moléculaire dans un mélange binaire 198
III.3 Détermination expérimentale des coefficients de diffusions effectifs : D_{eff} 208
III.3.1 Principes de la mesure de D_{eff} 208
III.3.2 Montage et mode opératoire 211
III.3.3 Mesures des paramètres expérimentaux et calcul de D_{eff} 214
III.3.4 Mesures des coefficients de diffusion effectifs : névé du Col du dôme. 216
III.3.5 Mesures des coefficients de diffusion effectifs : névé de Vostok 217
III.4 Utilisation du modèle de transport des gaz pour déterminer D_{eff} 220
III.4.1 Principes des reconstructions par méthode inverse 221
III.4.2 Résultats et comparaison avec les mesures expérimentales 222
III.5 Conclusion 225
IV. Résultat de la modélisation du transport des gaz dans les névés de Vostok et De08 226
IV.1 $d^{15}N$: Caractérisation du courant d'air et de l'effet gravitationnel 226
IV.2 CO_2 : reconstruction du profil de coefficient de diffusion 229
IV.3 CH_4 : une validation du modèle 231
IV.4 $d^{13}CH_4$: un cas exemplaire. 232
IV.5 Les possibilités des reconstructions objectives par méthode inverse 234
V. Conclusion 235

Chapitre VII : Conclusions et perspectives 237

Annexe A : Caractéristiques climatiques et localisation des sites étudiés. 241

Annexe B : Bilan des images de la structure du névé réalisées sur les sites de Vostok (Bh7), Km105 et Km200. 243

Annexe C : Discrétisation et résolution numérique des équations différentielles du modèle de transport des gaz. 245

C.1 Conservation de la quantité d'air 245
C.2 Conservation de la quantité de gaz trace 246

Annexe D : Base de données pour le calcul des coefficients de diffusion moléculaire d'un mélange binaire de gaz. 249

Annexe E : Résultats des mesures des coefficients de diffusion effectifs en fonction de la vitesse du gaz porteur. 253

Annexe F : Reconstruction par méthode inverse des variations atmosphériques des gaz traces mesurés dans le névé et la glace bulleuse. 257

F.1 Abstract 257
F.2 Introduction 257
F.3 Notations 258
F.4 The forward model 260
F.4.1 Conservation equations 261
F.4.2 Forward model tests 266
F.4.4 Transfer function approach 272
F.5 Atmospheric trace gas reconstruction by inverse methods 276
F.6 Concluding remarks 282
F.7 Appendix :numerical scheme of the diffusion equation (trace gas conservation in open porosity) 282
F.8 Acknowledgements 283
F.9 References 284

Références Bibliographiques 287

Résumé

La glace, lorsqu'elle se forme dans les zones centrales des calottes polaires, est surmontée de plus de 100 m de neige et de névé. Au moment, où elle emprisonne dans ces bulles l'air atmosphérique, l'age de cette glace peut dépasser plusieurs milliers d'années. Ce travail contribue à préciser les étapes de cette transformation neige/névé/glace en s'appuyant sur des données de structure de ce milieu poreux et sur une modélisation physique de ces processus.

La structure 2D a été caractérisée grâce à une nouvelle méthode, basée sur l'observation en épiscopie coaxiale de la surface sublimée des échantillons. A l'aide de ces données expérimentales et au regard des théories classiques du grossissement normal des grains, le grossissement dans le névé polaire et son influence sur la microstructure ont été étudiés. La densification du névé polaire a été modélisée en utilisant les processus physiques décrits pour le pressage à chaud des céramiques. Notre modèle physique de densification du névé permet de simuler l'ensemble des profils expérimentaux, en mettant en exergue le rôle prépondérant de la densité à la transition neige-névé liée à la compétition entre les mécanismes de déformation plastique. A partir des études sur le grossissement des grains et du modèle de densification, un modèle décrivant la fermeture des pores dans le névé a été construit. Ce modèle physique permet de reproduire l'évolution des courbes expérimentales de porosité fermée et de proposer une explication aux variations géographiques des mesures de teneur en gaz. Enfin, les modèles de densification et de fermeture des pores ont été utilisés pour simuler la transformation de la neige en glace à Vostok pour des conditions climatiques glaciaires.

S'appuyant sur ces modélisations du milieu poreux, un modèle de transport des gaz dans les pores, de l'atmosphère aux bulles de la glace, a été élaboré. Un intérêt particulier a été porté à l'évaluation des coefficients de diffusion des gaz atmosphériques dans le névé poreux, qui ont été mesurés en fonction de la porosité ouverte sur deux sites. Le modèle permet de retrouver à partir des scénario atmosphériques la composition de l'air du névé en fonction de la profondeur. Il constitue la première étape d'une déconvolution objective du signal mesuré dans l'air des bulles de la glace en terme de composition atmosphérique.

Abstract

When ice is formed in central area of ice sheets, it is surmounted by more than 100 m of snow and firn. Ice can be older than 1000 years when the air is trapped in bubbles. This work contributes to precise stages of the snow/firn/ice transformation using data on the structure of this porous medium, to validate physical model.

The 2D structure has been caracterized with a new method based on the observation of sublimated samples using coaxial reflected light. With these experimental data, and using theory developed for ceramics and metals, the normal grain growth in polar firn and its influence on microstructure have been studied. Densification of firn has been modelled using physical processes described for the hot isostatic pressing of engineering materials. Our physical densification model enables to simulate all experimental density profiles. The observed decrease with temperature of the density at the snow/firn transition (packing density) seems to result from the competition between grain boundary sliding and power-law creep. Thanks to the grain growth study and the densification model, an original model describing the air trapping (close-off) during the firn/ice transition has been constructed. This geometrical model enables to simulate the observed evolution with density of closed porosity and allows to give an explanation for the geographical variation in gas content measurements. Finally, densification and close-off models have been used to simulate the snow/firn/ice transformation in glacial climatic conditions at Vostok.

Based on these models of the evolution of this porous medium, a gas transport model from the atmosphere to the bubbles in the ice has been developed. A particular emphasis has been made to study the influence of the open porosity on the diffusion coefficients of gases through the porous firn. They have been measured as a function of open porosity on two different cores. The model quantifies the smoothing effect of the firn diffusion and bubble trapping on atmospheric signal. It enables to reproduce the gaz mixing ratio versus depth in the firn from an atmospheric scenario. This gas transport model represents a first stage with objective deconvolution of the atmospheric signal from gas measurments in firn and ice.

Chapitre I

Introduction

La neige qui se dépose à la surface des calottes polaires se transforme progressivement en glace. Ce processus de densification est fondamental en glaciologie puisqu'il est à l'origine de la formation des glaciers et des calottes polaires.

On décrit communément la densification par trois étapes successives, correspondant dans les calottes polaires à trois couches qu'il est convenu d'appeler la neige, le névé et la glace.

Près de la surface, les grains de neige subissent l'action mécanique du vent et les effets du transport de la matière associé au gradient de température ainsi qu'aux fortes différences d'énergie de surface entre les zones convexes et concaves des grains (Bader 1960 ; Anderson et Benson 1963 ; Colbeck 1983 et 1991). Les flocons de neige vont donc s'arrondir, se tasser et des liaisons entre les grains vont se créer. Dans cette couche superficielle de quelques mètres d'épaisseur, le transport de matière s'effectue principalement par évaporation-condensation et diffusion à la surface des grains. Simultanément, les grains soumis à la charge croissante de la colonne de neige commencent à glisser les uns par rapport aux autres (Gow 1975 ; Alley 1987a). Ce réarrangement, par glissement au niveau des joints de grain, améliore la qualité de l'empilement des particules de neige et la densité du milieu augmente. D'après Anderson et Benson (1963), cette première étape de densification par métamorphose des grains et réarrangement de l'empilement se termine à une densité voisine de 0.55 (densité relative de 0.6) correspondant à la compacité maximum de l'empilement des grains. La profondeur à cette densité critique varie avec la température, entre environ 10 m pour les sites "chauds" (~ -20°C) jusqu'à plus de 30 m pour les sites les plus froids (~ -55°C).

Au terme de ce premier stade, le névé est considéré comme un milieu isotherme. La densification se poursuit par déformation plastique des zones de contact entre les grains sous l'effet de la charge de la colonne de neige et de névé située au-dessus. La pression effective locale au niveau des contacts augmente avec la charge moyenne qui peut atteindre ~ 6 bars à la transition névé-glace, mais diminue avec l'augmentation du nombre et de la taille des zones de contact. Pour la densification du névé, le transport de matière s'effectue principalement par glissement des dislocations dans le matériau (fluage non linéaire) (Maeno et Ebinuma 1983 ; Arzt et al.1983).

La transition névé-glace, dont la densité varie entre 0.8 et 0.84 suivant la température du site, correspond au passage d'un milieu à pores ouverts à un milieu à pores fermés. La profondeur de cette transition varie entre 60 et 120 m suivant la température du site, correspondant à des âges de la glace variant entre 100 à 2500 ans.

Le dernier stade du processus de densification correspond à la compression des bulles de la glace sous l'effet de la différence de pression entre la matrice de glace et l'air des bulles. La pression dans les bulles tend à s'équilibrer avec celle de la glace, mais un décalage relativement faible persiste même aux fortes profondeurs (Gow 1968 ; Lipenkov et al. 1997). La pression effective diminuant, le fluage dislocation non-linéaire est progressivement remplacé par un fluage dislocation quasi-newtonien (Maeno et Ebinuma 1983;

Pimienta et Duval 1987). Cette dernière étape de la densification vient à son terme entre 600 et 1000 mètres de profondeur, lorsque les bulles de la glace disparaissent par formation de cristaux d'hydrates d'air (Gow 1968 ; Miller 1969).

Simultanément à ces processus de densification, la taille moyenne des cristaux dans la neige, le névé et la glace augmente avec l'âge de la glace (Gow 1969 ; Narita et al. 1978 ; Duval et Lorius 1980 ; Duval 1985 ; Alley et al. 1986a et 1986b). Tous ces travaux montrent que l'augmentation de la taille moyenne est liée au grossissement normal des grains gouverné par la diminution de la surface totale des joints de grain. Comme les lois de croissance observées dans le névé poreux et la glace bulleuse sont similaires, les porosités semblent avoir peu d'effet sur le grossissement des grains (Gow 1969 ; Alley et al. 1986b). Inversement, comme la déformation plastique associée à la densification du névé est due aux glissements des dislocations à l'intérieur du grain, le grossissement des grains devrait peu perturber les cinétiques de la densification.

Au début des années 60, face à l'accumulation des profils expérimentaux de densité en fonction de la profondeur, les premiers travaux de modélisation de la densification apparaissent (Schytt 1958 ; Benson 1962 ; Anderson et Benson 1963 ; Kojima 1964). L'objectif principal de ces travaux est de simuler à partir d'expressions empiriques les profils expérimentaux, en faisant ressortir les paramètres climatiques pouvant expliquer les variations en fonction des sites. Les profils de densité peuvent alors être prédits en fonction uniquement des seules caractéristiques climatiques du site. Plus récemment, Herron et Langway (1980) et Kameda et al. (1994) proposent des modèles de densification empiriques entièrement basés sur les concepts précédents.

Dès le début des études de la densification du névé polaire, l'analogie avec le frittage des matériaux granulaires est évoquée (Bader 1960 et 1962 ; Anderson et Benson 1963). A partir des travaux théoriques sur le frittage des poudres céramiques par pressage isostatique à chaud et parallèlement aux modélisations empiriques précédentes, les mécanismes physiques de la déformation plastique à l'origine du frittage du névé et de la glace sont peu à peu mis à jour (Gow 1975 ; Maeno 1982 ; Maeno et Ebinuma 1983 ; Arzt et al. 1983 ; Alley 1987a ; Pimienta 1987 ; Wilkinson 1988). Malgré ces études théoriques, aucune modélisation entièrement physique permettant de reproduire convenablement les profils de densité mesurés dans le névé n'a vu le jour.

Considérant les résultats des travaux précédents, l'analyse théorique de l'évolution de la structure semble avoir été mise de côté au profit des études sur les mécanismes locaux de la déformation plastique. Malgré l'existence de données expérimentales décrivant l'évolution de la structure du névé (Fuchs 1959 ; Nakaya et Kuroiwa 1967 ; Narita et al. 1978 ; Alley 1987b et 1988 ; Alley et Bentley 1988), seuls les travaux d'Alley (1987a) sur le glissement aux joints de grain dans la neige intègrent explicitement les effets de la structure sur les processus de densification.

Nos travaux sur la transformation de la neige en glace prennent volontairement le contre pied des études précédentes en centrant la modélisation de la densification sur les problèmes liés à l'évolution de la structure; ce en quoi cette étude rejoint les travaux théoriques d'Arzt (1982) et de Fischmeister et Arzt (1983) sur l'évolution de la structure pendant la densification des céramiques. Nous allons, conjointement à l'utilisation des bases théoriques précédentes, appuyer notre étude de la transformation de la neige en glace sur une caractérisation expérimentale de la structure du névé polaire en fonction de la densité. Notre modélisation de la densification, grâce à la prise en compte des effets de la structure, permettra de concilier notre volonté de décrire physiquement les mécanismes locaux de la déformation et le besoin de reproduire les profils expérimentaux de densité, sur l'ensemble du névé et de la glace peu profonde.

Les objectifs de ces travaux de modélisation et de caractérisation de la transformation de la neige en glace sont doubles :

➜ un objectif "théorique" visant à mettre en valeur ce matériau poreux qu'est le névé, comme moyen de validation des modèles de frittage des céramiques: densification, grossissement normal des grains dans les matériaux poreux, fermeture des pores, évolution de la structure du matériau pendant le frittage...

➜ un objectif glaciologique visant à améliorer l'interprétation des données issues de l'analyse des gaz piégés dans les bulles. Cette étude implique, en particulier, la datation de la glace dans le névé lors de la fermeture des pores, indispensable pour déterminer dans la glace profonde l'âge du gaz par rapport à la glace qui l'emprisonne.

D'autre part, le névé poreux contenant une seconde phase constituée par les gaz présents dans les pores, ce travail de thèse comporte un second volet centré sur le transport de la phase gazeuse à travers le névé et sur les modifications de la composition de l'air atmosphérique induites par ce transport. La modélisation du transport des gaz dans le névé permettra de reproduire en fonction de la profondeur les données d'analyse des gaz dans les pores du névé et les bulles de la glace à partir de leurs variations dans l'atmosphère (Schwander et al. 1993 ; Trudinger et al. 1997).

Organisation de la thèse :

Notre travail s'appuyant largement sur la caractérisation de la structure du milieu poreux, le chapitre II est entièrement consacré à la description d'une nouvelle technique d'observation du névé et à la paramétrisation de la structure 2D en fonction de la densité. La suite de ce manuscrit s'articule autour des différents processus interagissant avec la structure du milieu poreux. L'analyse des effets du grossissement normal des grains sur la microstructure de la phase glace est réalisée dans le chapitre III. La modélisation de la densification du névé et de la glace bulleuse peu profonde fait l'objet du chapitre IV ; l'accent est mis sur la validation de la description de la structure utilisée et sur la caractérisation de la transition entre la neige et le névé. A partir des résultats de ces trois premiers chapitres, un modèle de fermeture des pores dans le névé est élaboré. Une explication de la variation de la densité à la fermeture des pores avec la température du site est proposée. Concernant l'étude de la phase gazeuse faisant l'objet du chapitre VI, le transport des gaz dans les pores du névé depuis l'atmosphère jusqu'aux bulles de la glace est modélisé et nous avons mesuré l'influence du milieu poreux sur les coefficients de diffusion. Enfin, le septième et dernier chapitre contient les conclusions et perspectives de ce travail.

Les caractéristiques climatiques et la localisation des sites dont les données ont été utilisées dans cette étude sont mises dans l'annexe A. L'ensemble des images de structure réalisées sur différents névés pendant la saison 95/96 à Vostok est contenu dans l'annexe B. Les méthodes de résolution numérique et les discrétisations des équations différentielles du modèle de transport des gaz dans le névé sont données dans l'annexe C. Nous avons, dans l'annexe D, constitué une base de données permettant de calculer les coefficients de diffusion moléculaire nécessaires au modèle de transport décrit dans le chapitre VI. L'annexe E contient les résultats bruts des mesures de coefficients de diffusion effectifs. Enfin, l'annexe F est consacrée aux reconstructions par méthodes inverses des variations atmosphériques des gaz traces à partir des mesures dans l'air du névé et des bulles de la glace (cf description du modèle de transport des gaz dans le chapitre VI).

Chapitre II

Caractérisation de la structure du névé polaire.

I. Introduction

Les carottages réalisés depuis quelques années dans les régions centrales de l'Antarctique et du Groenland permettent d'obtenir les données expérimentales essentielles pour caractériser ce milieu poreux qu'est le névé polaire. Grâce aux techniques de traitement d'image, les paramètres de structure introduits dans les modèles élaborés pour décrire la densification (Chapitre IV), la fermeture des pores (Chapitre V) et la diffusion des gaz (Chapitre VI) peuvent être déterminés. Les paramètres de structures vont aussi permettre de valider, dans le cas particulier du névé et de la glace polaire, des modèles de grossissement des grains développés pour d'autres matériaux (chapitre III).

Les structures de plusieurs névés formés dans des conditions climatiques différentes (température, accumulation, vent, gradient de température saisonnier...) ont été étudiées. L'ultime objectif à atteindre est de pouvoir prévoir la structure d'un névé (ou au moins la valeur des paramètres spécifiques aux différentes modélisations) à partir de la connaissance des conditions climatiques du site de formation.

D'observations descriptives et qualitatives, les études de structure et de morphologie, grâce à la stéréologie puis à l'analyse d'image, sont passées à une étape de caractérisation plus objective, quantitative et systématique. Les progrès de ces techniques d'analyse permettent des études de plus en plus détaillées, à condition que les documents initiaux (i.e. image de la structure 2D) soient de qualité. Le névé étant un matériau biphasique, l'étude de sa structure passe par l'analyse de la structure des deux phases (cristaux de glace et réseau poreux) et des différentes interfaces (contacts air-glace et joints de grains).

La première étape de cette étude a consisté à mettre au point une technique de visualisation des différentes composantes de la structure, et notamment des contacts entre les grains de glace. En effet, c'est à travers ces contacts que les contraintes sont transmises à travers le matériau ; c'est la migration de ces contacts qui entraîne le grossissement des grains ; et enfin ce sont les joints de grains qui sont la clef de la plupart des phénomènes de densification (glissement au niveau des joints de grain, déformation plastique des zones en contact). Aucune méthode existante ne permettait d'obtenir directement sur le terrain (pour éviter l'évolution de la structure lors du transport des échantillons) autant de documents photographiques de la structure 2D qu'il était nécessaire pour réaliser des profils serrés pour tous les paramètres désirés et sur toute la profondeur du névé. C'est pourquoi à partir des méthodes antérieures de caractérisation du névé et des techniques d'observation utilisées en métallographie, nous avons élaboré en chambre froide, puis appliqué sur le terrain à Vostok une nouvelle technique de préparation et d'observation des échantillons de névé.

Tout d'abord nous décrirons la méthode d'observation en épiscopie coaxiale de la surface sublimée des sections de névé.

Une fois les photographies de ces sections effectuées, il faut les "numériser", les traiter, et enfin les "binariser" pour les rendre exploitables. A partir des images binarisées, il est alors possible d'extraire les paramètres 2D de base, nécessaires aux calculs des paramètres de structure plus spécifiques aux différentes modélisations du névé. Ainsi, après une brève description des différentes étapes du traitement des images, la paramétrisation des structures sera décrite à partir des résultats bruts de l'analyse d'image. Un traitement particulier sera accordé à la porosité qui permet une confrontation entre le résultat par analyse d'image et la mesure directe sur l'échantillon initial. Les paramètres spécifiques à la modélisation seront décrits en détail et leurs méthodes de calcul explicitées, par contre les profils ainsi que l'analyse des résultats se trouveront répartis dans les différents chapitres concernés.

II. Caractérisation du névé polaire : méthode expérimentale

II.1 Introduction et bibliographie

Avant l'analyse, le traitement ou la paramétrisation des images, notre premier objectif a été de mettre au point une technique permettant d'obtenir des documents photographiques représentant à la fois la structure du réseau poreux, les cristaux de glace et les différentes interfaces.

La difficulté d'obtenir de tels documents en glaciologie est illustrée par l'étude récente de Shabtaie et Bentley (1994), dans laquelle il a utilisé des documents de 1959 (Fuchs 1959) pour avoir une description de la structure du névé. Il est vrai que la qualité de ces documents est exemplaire, mais il n'est pas possible, en utilisant la même méthode, de fournir les nombreux documents nécessaires à notre étude. En effet, ces documents comme plus tard ceux d'Alley (1987b ; 1988), ne sont pas directement des photographies de la structure, mais des reconstructions faisant appel à plusieurs techniques d'observations (lame mince éclairée en lumière transmise polarisée pour visualiser les grains et lumière réfléchie pour le réseau des porosités). La série de microstructures photographiées par Gow (1975), en plus de montrer l'évolution de la structure en fonction de la profondeur, est une démonstration des possibilités des études en lumière réfléchie des lames minces de neige et de névé. Gow signale notamment, la possibilité de mettre en évidence les joints de grains par "gravure", sans doute liée à la sublimation ou à une dissolution de la surface. Cette piste est à l'origine du développement de notre technique.

En gardant comme référence les images reconstruites par Fuchs (1959) ou Alley (1987b et 1988) et les photographies de lames minces de Gow (1975), nous avons développé une technique d'observation permettant d'avoir la structure des porosités ainsi que les joints de grains séparant les cristaux en une seule étape photographique.

Cette nouvelle méthode doit pouvoir être mise en oeuvre rapidement sur le terrain, donc ne nécessiter ni l'imprégnation du matériau tant que la cohésion ne l'impose pas, ni la fabrication de lames minces de l'échantillon. En outre, la photographie obtenue doit représenter la structure réellement bidimensionnelle du plan de coupe (analyse stéréologique), et comporter suffisamment d'objets pour être statistiquement représentative du milieu étudié.

Avant de présenter notre méthode expérimentale, il nous semble important de faire le point sur les différentes techniques d'observation de la structure du névé et de la glace.

II.1.1 Observation de lames minces en lumière transmise

La technique d'obtention d'image 2D la plus répandue en glaciologie est basée sur l'observation de lames minces en lumière transmise polarisée (Bader et al. 1939 ; Kinosita et Wakahama 1959 ; Gow 1969 et 1975). Du fait de leurs différences d'orientation, les cristaux de glace de la lame mince placée entre polariseurs croisés ont des couleurs différentes dues à la biréfringence de la glace. Cette technique d'observation permet de caractériser les cristaux : tailles, orientations, formes.

Par contre, il n'est pas possible de visualiser correctement les porosités et l'image n'est pas strictement celle d'un plan de coupe. En effet, en lumière transmise, l'image obtenue intègre l'information sur toute l'épaisseur de la lame. Ceci est un obstacle majeur à l'utilisation des résultats de la stéréologie pour paramétrer la structure de notre matériau (Underwood 1970 ; Kry 1975 ; Coster et Chermant 1989). En effet, la plupart de ces résultats font appel à l'hypothèse d'une image de départ purement bidimensionnelle issue d'une coupe aléatoire du milieu considéré.

De plus, cette méthode très simple et très rapide pour la glace devient beaucoup plus difficile à mettre en oeuvre pour la neige ou le névé. Dans le cas d'une neige à faible cohésion il faut consolider la structure en remplissant les porosités avec un liquide surfondu que l'on fait geler à basse température avant d'amincir la lame (Kinosita et Wakahama1959 ; Gow 1969 ; Narita 1969 et 1971 ; Alley 1980 ; Perla 1982 ; Good 1982). Outre le fait que l'imprégnation peut perturber la structure du milieu et ne pas pénétrer uniformément dans les porosités (Perla 1982), cette méthode est compliquée et longue à mettre en oeuvre. L'imprégnation reste cependant le seul moyen d'appréhender la structure de la neige très peu dense.

II.1.2 Observation de surface en lumière réfléchie

L'autre technique majeure est l'observation en lumière réfléchie avec un éclairage annulaire (Kry 1969; Good 1982 ; Perla 1982). Cette méthode est utilisée sur des échantillons imprégnés et elle permet de visualiser la structure des porosités. Le contraste entre la glace et les porosités est amélioré en utilisant des techniques de coloration de la glace ou du liquide imprégnant. L'image obtenue est vraiment caractéristique d'un plan de coupe et elle montre les deux phases pores et glace. Cette méthode ne permet cependant pas de voir les joints de grains.

Certains auteurs (Alley 1987b et 1988 ; Fuchs 1959 ; Narita et al. 1978) ont appliqué ces 2 méthodes successivement sur les mêmes échantillons, puis superposé les deux images obtenues. Ils ont pu alors récupérer toute l'information sur les grains et sur la structure des pores. Cette méthode est la plus complète, mais aussi la plus lourde à mettre en oeuvre. L'éclairage annulaire nécessitant l'utilisation d'échantillons imprégnés, les restrictions décrites précédemment inhérentes à cette technique restent valables.

Par analogie avec les attaques chimiques en métallographie, il est possible de faire apparaître les joints de grains, en attaquant préférentiellement ces zones désordonnées par dissolution ou sublimation préférentielle. Cette idée, déjà suggérée par Gow (1975), a été récemment reprise par Nishida et Narita (1996), pour mettre au point une méthode d'observation d'échantillons de glace (à partir de la densité 0.8). Cette méthode est basée sur une dissolution différentielle (à l'aide d'alcool) de la surface des échantillons de glace, et une observation en lumière réfléchie de la gravure au niveau des joints de grains.

II.2 Une nouvelle technique : l'observation d'échantillons sublimés en épiscopie coaxiale

L'idée précédente de marquer les joints de grains, par une attaque préférentielle de ces zones désordonnées, est à la base de notre technique de préparation des échantillons. Au lieu d'une attaque chimique ou mécanique de la surface, nous avons préféré, compte-tenu de la fragilité de nos structures poreuses, utiliser la sublimation pour "graver" préférentiellement les joints de grains. Cette méthode plus douce, permet de travailler sans imprégnation jusqu'à des densités voisines de 0.5 g/cm^3. L'utilisation d'un éclairage coaxial perpendiculaire à la surface (à la place d'un éclairage rasant ou annulaire) permet d'améliorer le contraste entre les joints de grains ou les pores, et le reste de la surface de glace. L'observation en épiscopie coaxiale d'échantillons surfacés et sublimés constitue la base de notre nouvelle technique de caractérisation du névé.

II.2.1 L'épiscopie coaxiale

Utilisée depuis longtemps en métallurgie, cette technique d'observation en réflexion met en évidence des différences de relief sur une surface plane et réfléchissante. Les échantillons sont surfacés par polissage, puis la surface est éventuellement attaquée chimiquement pour mettre à jour des différences de composition, de phase ou d'orientation des cristaux. Le contraste est du à des différences de quantité de lumière réfléchie, pouvant être liées soit à des différences d'absorption de la lumière, soit comme dans notre cas à des différences d'orientation des surfaces éclairées (cf Fig.II.1).

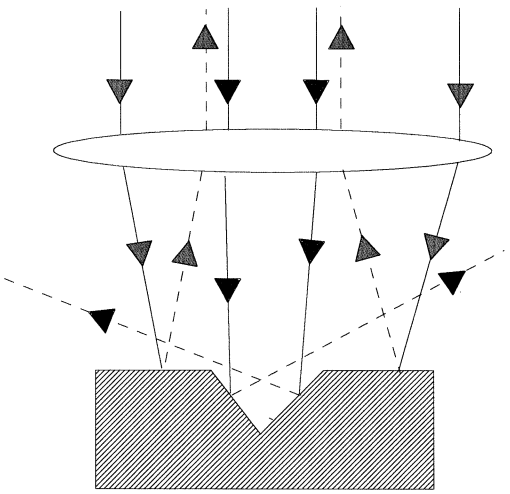


Figure II.1 : *Schéma de principe décrivant l'origine du contraste du à des différences d'orientation des surfaces.*

Reprenant ce principe, nous découpons dans nos carottes de névé des lames d'environ 1cm d'épaisseur. Ces lames sont surfacées soigneusement au microtome. A ce stade, une observation en lumière réfléchie grâce à une binoculaire (Leica MZ8) équipée d'un éclairage d'épiscopie coaxiale permet de visualiser très nettement la glace et les pores (cf Fig.II.2). Le contraste provient d'une différence de la quantité de lumière réfléchie entre les zones planes surfacées (glace) et les zones concaves (pores).

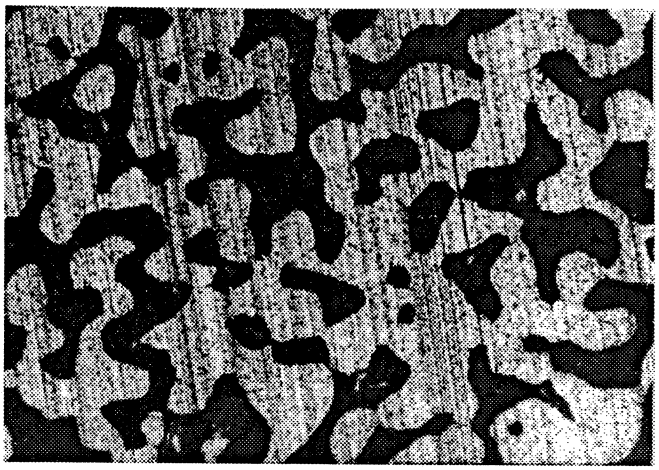


Figure II.2 : *Photographie noir et blanc d'une lame épaisse en épiscopie coaxiale avant sublimation (Km105).*

La limite pour les faibles densités ($\rho < 0.4$) provient de l'arrachement des grains lors du surfaçage au microtome ; cette limite est beaucoup moins critique que pour les travaux en lumière transmise qui nécessitent d'amincir la lame à une épaisseur de l'ordre du rayon des grains.

Un inconvénient de cette méthode d'observation est la taille restreinte du champ observable, liée à la zone où l'éclairage est homogène (tache d'environ 9 mm de rayon). Pour pallier à ce problème, nous avons effectué plusieurs photographies contiguës et reconstruit un champ de taille suffisante (4 cm par 4 cm ou plus) contenant suffisamment d'objets pour être statistiquement représentatif de notre milieu.

II.2.2 Sublimation des échantillons

Une fois les lames surfacées au microtome, elles sont placées dans des gaines plastiques où la sublimation en gravant préférentiellement les zones des joints de grains va former des sillons. Comme le montre la figure II.4, ces sillons apparaissent comme des traits noirs en episcopie coaxiale (même origine du contraste que pour les pores). En jouant sur les conditions de pression et de température lors de la sublimation, on fait apparaître les joints de grains sans altérer l'information concernant les porosités (taille, forme).

Les conditions optimales de sublimation sont très difficiles à prévoir et elles nécessitent une mise au point avant chaque campagne de mesures. A titre d'exemple, les photographies présentées ici ont été obtenues après sublimation de l'échantillon placé dans une gaine plastique à T= -12°c et à la pression atmosphérique de Vostok (~ 635 mbar) pendant 12 heures.

Le névé est le milieu pour lequel notre technique d'observation est la plus intéressante : pas d'imprégnation, travail sur des lames épaisses, visualisation des cristaux et des pores en une seule prise de vue. Cependant cette technique peut très bien s'appliquer à des échantillons de glace. Elle permet de visualiser les joints de grains beaucoup plus précisément que la simple observation d'une lame mince en transmission. En effet, en lumière polarisée le joint de grain n'est pas directement visible (le joint n'est défini que par une différence de couleur entre les grains). Dans ces conditions, la forme et l'épaisseur du joint sont fonction de l'épaisseur de la lame étudiée. Notre technique d'observation peut donc être aussi très

utile pour la caractérisation de la structure de la glace et notamment pour les études sur les joints de grains (grossissement, recristallisation...)

La possibilité de travailler avec des lames minces permet, entre autres, de vérifier que la sublimation n'altère pas l'information concernant la taille ou la forme des grains, en comparant l'image obtenue avec notre méthode et celle en transmission classique (Fig.II.3 (a) et (b)). Ce test permet aussi de voir que les zones gravées par sublimation correspondent bien à des joints de grain.

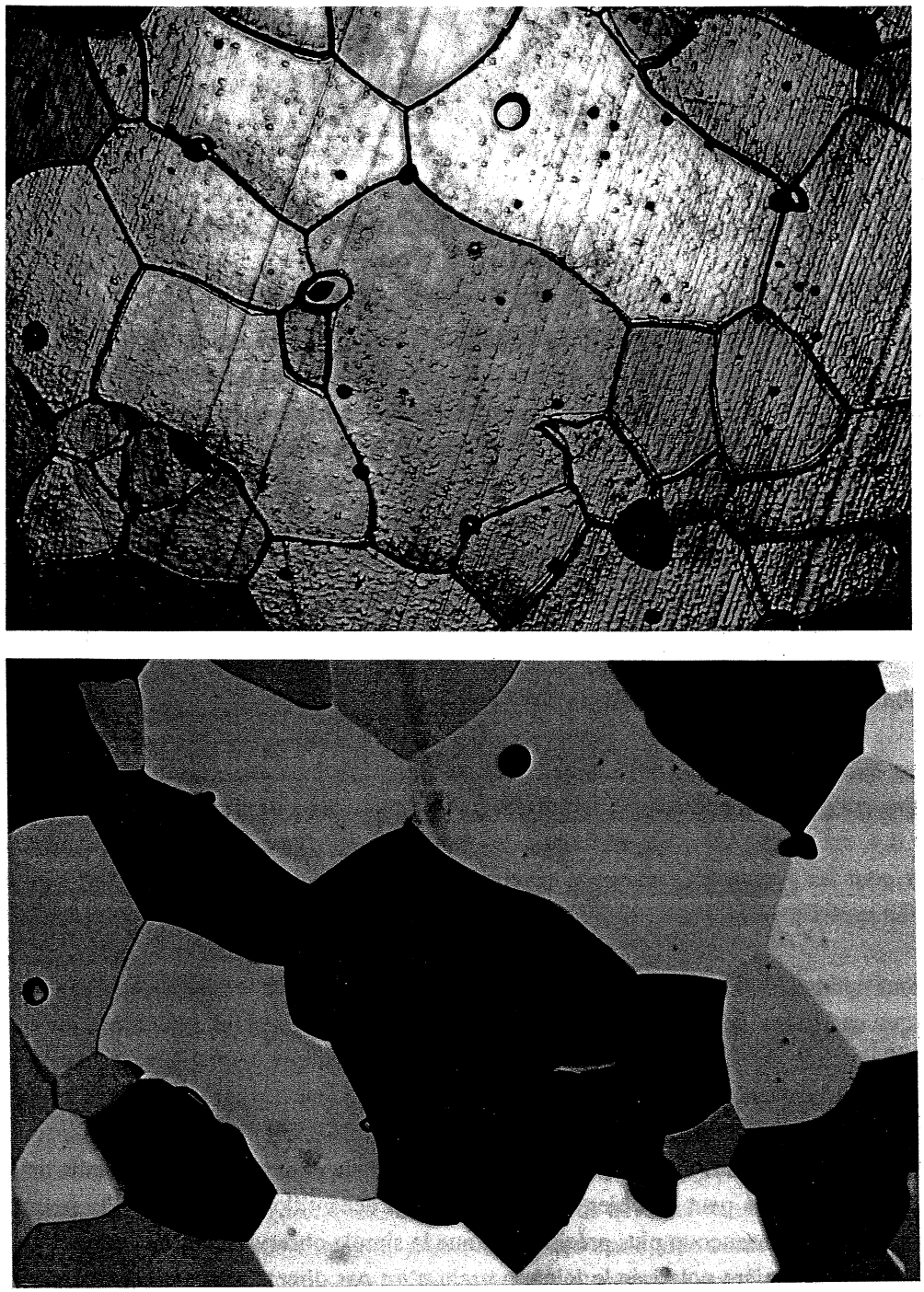


Figure II.3 : *Photographie couleur d'une lame mince de glace sublimée, observée en épiscopie coaxiale (image du haut) et en lumière transmise (image du bas) (km105).*

L'autre test indispensable consiste à comparer la taille et la forme du réseau poreux avant et après sublimation et à suivre l'effet de la sublimation en fonction du temps. C'est comme cela que nous avons déterminé, avant chaque campagne de mesure, le temps maximum de sublimation à ne pas dépasser pour éviter les problèmes d'érosion des zones de glace entraînant des erreurs sur la caractérisation de la structure. Empiriquement, nous nous sommes aperçus que les échantillons peu denses se sublimaient plus vite, et nous les avons donc utilisés pour évaluer le temps maximum de sublimation.

II.2.3 Résultats des prises d'images réalisées pour les études de structure

Cette technique a été testée en laboratoire et sur le terrain, à partir d'échantillons non imprégnés de névé et de glace dans une gamme de densité de 0.5 à 0.91.

Durant la campagne de mesures à Vostok, une partie de notre travail a consisté à réaliser des prises d'images de la structure du névé de la surface jusqu'à la glace. Des photographies ont pu être réalisées sur des échantillons provenant d'un forage de 250 m réalisé sur place, ainsi que sur deux autres carottes stockées à Vostok et provenant de forages effectués sur l'axe Mirny-Vostok à 105 km et 200 km de Mirny (sur la côte de l'Antarctique de l'Est). Les caractéristiques de surface des trois sites étudiés sont résumées dans le tableau II.1, et les informations complémentaires figurent dans l'annexe A.

Site	**Vostok (Bh7)**	**Km200**	**Km105**
Température °c	**- 55 °c**	**- 30 °c**	**- 24 °c**
Accumulation g/cm²/an	**2.2**	**20.7**	**36.0**

Tableau II.1 : *Caractéristiques de surface des trois sites étudiés (Lipenkov :communication personnelle).*

En un mois de travail sur le terrain, nous avons pu appliquer notre technique sur 40 niveaux de la carotte de Vostok (Bh7) entre 7 m et 250 m (entre 0.5 et 0.91), sur 17 niveaux de Km105 et Km200 entre 5 et 100 m. Plus de 1500 photographies ont été réalisées, et un bilan (en fonction de la densité) de l'ensemble des images de structure actuellement à notre disposition pour les trois sites étudiés se trouve dans l'annexe B. Nous présenterons des résultats d'analyse d'image seulement sur une partie des champs répertoriés dans cette annexe B, et sur une gamme restreinte de paramètres nécessaires à nos modélisations du névé.

A titre d'exemple de la qualité brute des documents obtenus avant tout traitement ou acquisition numérique, la figure II.4 présente l'évolution de la structure 2D du névé de Km105 en fonction de la densité.

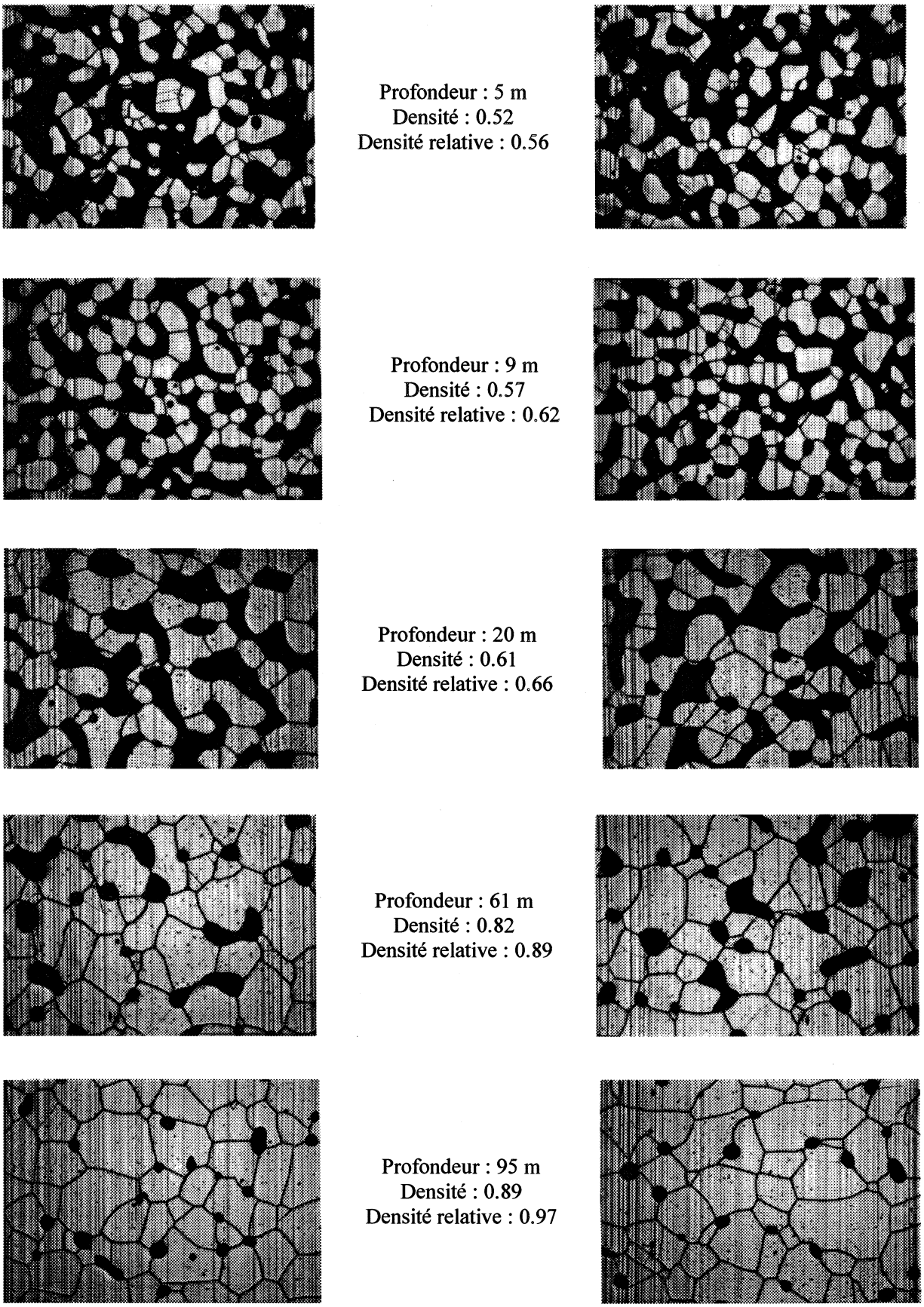


Figure II.4 : *Evolution de la structure du névé en fonction de la densité à Km105.*

Les traits parallèles sur les photos sont des traces laissées par la lame du microtome lors de l'étape de surfaçage. Ces traces ainsi que les petites imperfections liées à la sublimation seront filtrés grâce au traitement d'image, une fois les images numérisées (cf § III).

A partir de plusieurs de ces images contiguës (9 à 25 photographies par niveau), nous reconstruisons un champ de taille suffisante pour chacun des niveaux de densité (e.g. Fig.II.5).

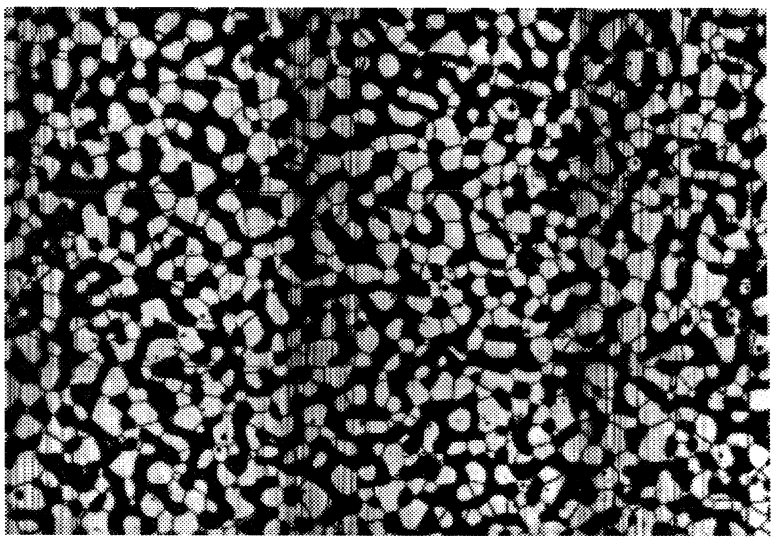


Figure II.5 : *Champ reconstitué composé de 9 photographies contiguës constituant le document de base type nécessaire à l'analyse d'image (*Km105*).*

Le champ présenté ici a été reconstruit manuellement, mais cette étape s'effectue en principe semi-automatiquement à partir des images numérisées (cf § III).

Ces champs statistiquement représentatifs d'une section 2D de notre milieu constituent les documents de bases nécessaires à l'étude systématique de l'évolution de la structure du névé par traitement d'image.

II.3 Conclusion

Nous avons mis au point une méthode de caractérisation du névé et de la glace permettant de visualiser simultanément les grains, les pores et les différentes interfaces. Les deux atouts majeurs de cette méthode sont la facilité et la rapidité de préparation des sections (sublimation de lames épaisses) et la capacité de visualiser simultanément toutes les composantes de la structure (épiscopie coaxiale).

Cette méthode a été validée sur le terrain par des prises d'images de la structure sur des sections de trois névés représentant des conditions climatiques de surface différentes. Un ensemble conséquent de données "brutes" (plus de 1500 négatifs) a été ainsi constitué. L'information potentielle contenue dans ces documents est très importante ; mais nous avons du limiter le cadre de cette étude à une analyse partielle des données, en traitant uniquement les documents indispensables à la validation des hypothèses contenues dans les modèles.

De plus, le fait de travailler en réflexion à partir de lames épaisses laisse la possibilité d'effectuer des sections successives du même échantillon. Il est donc envisageable, par l'application de cette méthode à la réalisation de coupes sériées, d'effectuer dans le futur des reconstructions directes de la structure 3D du névé.

L'étape suivante de cette étude de la structure du névé est le traitement et l'analyse des photographies de sections obtenues par la méthode précédemment décrite.

III. Le traitement et l'analyse d'image

III.1 Introduction

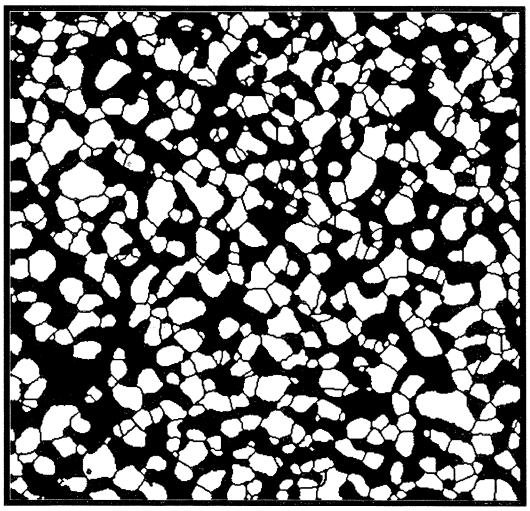
Les documents photographiques réalisés précédemment (méthode développée dans § II), ont été exploités de façon automatique. Le passage des négatifs à des images binaires utilisables par l'analyseur d'image est constitué de plusieurs étapes :

+ l'acquisition numérique des négatifs,
+ la reconstruction d'un champ d'analyse de taille suffisante (une mosaïque composée de plusieurs négatifs contigus),
+ le traitement de la mosaïque par divers filtres pour supprimer les imperfections,
+ la binarisation des mosaïques,
+ une reprise manuelle permettant de confronter l'information initiale contenue dans les négatifs à celle obtenue dans les mosaïques binaires finales.

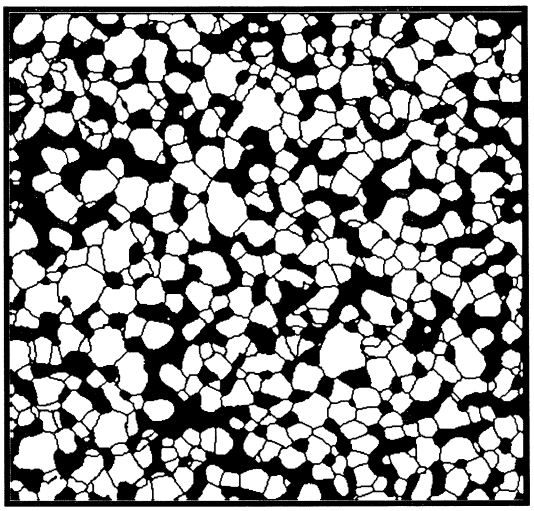
A partir des mosaïques binaires, il est possible d'extraire automatiquement par analyse d'image différents paramètres de base que nous décrirons dans la seconde partie de ce paragraphe. Ces paramètres seront soit utilisés directement dans les différents chapitres concernés (surface des grains et nombre de faces par grain pour le chapitre III, surface relative des différentes phases dans ce chapitre), soit impliqués dans le calcul de paramètres spécifiques aux différentes modélisations (nombre de coordination 3D et surfaces spécifiques pour le chapitre IV, nombre de bulles par grain pour le chapitre V...). La dernière partie du paragraphe sera consacrée à la description et à la méthode de calcul de ces paramètres spécifiques aux modélisations du névé.

Avant de fragmenter l'information en différents paramètres, il est important de visualiser grâce à la figure II.6 l'évolution globale de la structure du névé au niveau d'une section. Cette visualisation de l'évolution du névé en fonction de la profondeur (ou de la densité), peut être considérée comme un bilan des paragraphes précédents concernant tout le travail effectué depuis la carotte initiale de névé.

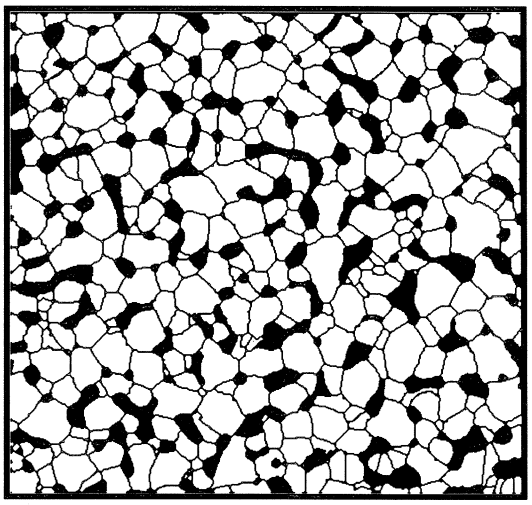
L'évolution de la structure en fonction de la profondeur révélée par la série d'images de la figure II.6 montre le grossissement des grains et le changement de leurs formes, l'évolution des interfaces glace-glace (formation des joints de grains) et glace-pore (diminution des surfaces libres), et la diminution progressive de la phase poreuse.



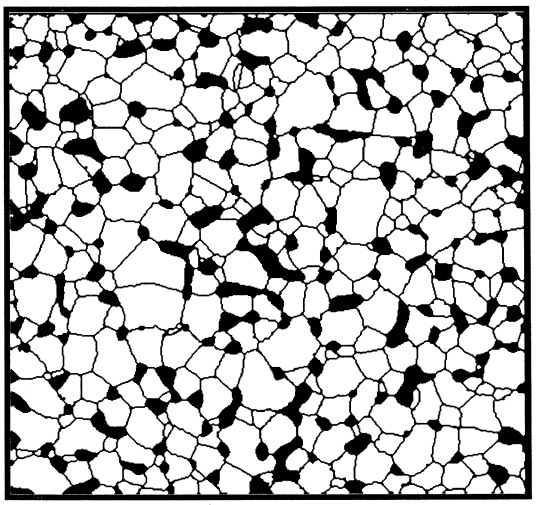
Profondeur : 10 m Densité : 0.55



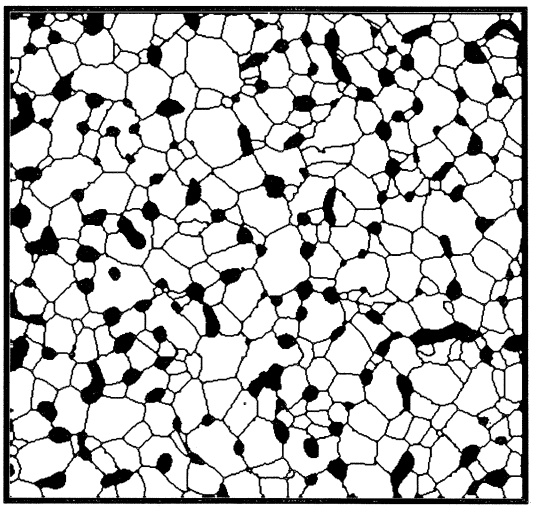
Profondeur : 26 m Densité : 0.65



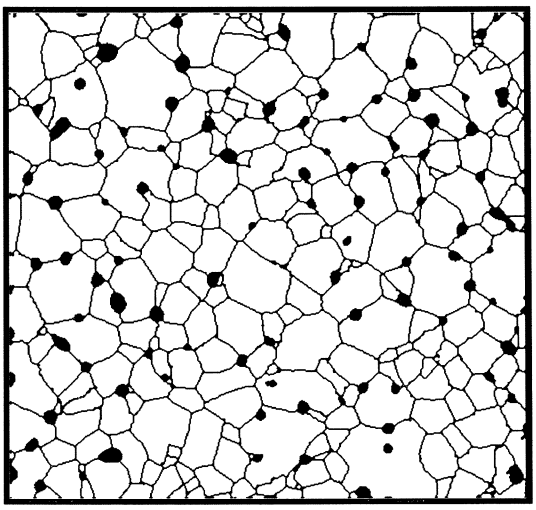
Profondeur : 50 m Densité : 0.755



Profondeur : 61 m Densité : 0.8



Profondeur : 71 m Densité : 0.83



Profondeur : 110 m Densité : 0.89

Figure II.6 : *Evolution de la structure du névé (Km 200) en fonction de la profondeur (et de la densité), représentée par les images binaires des sections.*

III.2 Acquisition et traitement numérique des images

Le traitement et l'analyse des images utilisées pour les études de la structure ont été réalisés en collaboration avec M.Gay du L.G.G.E qui a développé, à partir du logiciel IPS (Image Processing System), les outils spécifiques nécessaires à notre étude. Le logiciel IPS utilise les macro-instructions et l'environnement de programmation SAMBA de la société Alcatel.

Les aspects théoriques des problèmes d'analyse d'image et de filtrage ne seront pas abordés ; ils sont décrits en détail dans l'ouvrage de Coster et Chermant (1989). Nous présenterons uniquement les différentes étapes du traitement des images de structure depuis les négatifs jusqu'aux images binaires indispensables à l'extraction des paramètres.

III.2.1 Acquisition et reconstruction du champ à analyser

L'acquisition des négatifs est effectuée à l'aide d'une caméra CCD. Chaque négatif est converti en une image numérisée composée de 640*480 pixels en 256 niveaux de gris. La reconstruction de la mosaïque représentative d'une profondeur (9 négatifs) est effectuée directement sous la camera à l'aide d'une platine micrométrique XY, et d'un écran de contrôle. Les zones de recoupement entre les négatifs contigus permettent de les positionner les uns par rapport aux autres, et le logiciel d'acquisition permet de visualiser le résultat provisoire avant chaque nouvelle acquisition.

Sur certains niveaux, plusieurs mosaïques ont été acquises, afin de permettre un contrôle de la représentativité des résultats.

Compte-tenu des grossissements de la binoculaire, lors de la photographie, et de l'objectif de la camera, lors de l'acquisition, chaque pixel représente une surface de l'échantillon initial de 1.23×10^{-3} mm^2. Ce facteur de grossissement contrôlé régulièrement par les photographies de réglets, est constant pour tous les échantillons analysés.

Le tableau II.2 comprend le bilan de la totalité des images numérisées, ainsi que le nombre de niveaux représentés. Ce travail d'acquisition a été réalisé, ainsi que la reprise manuelle des images après filtrage, par S.Payerne (pour Bh7), et F.Vachez (pour km105 et km200).

Site	Vostok (Bh7)	Km105	Km200
négatifs numérisés	**387**	**126**	**162**
profondeurs représentées	**27**	**10**	**15**

Tableau II.2 : *Bilan de l'étape de numérisation des négatifs.*

III.2.2 Filtrage et seuillage

Après la numérisation, les images conservent les imperfections (traits de microtome et défauts de sublimation) des photographies initiales. Ces défauts ont été enlevés grâce à une méthode mise au point par M.Gay, qui utilise successivement :

+ un filtre fréquentiel qui agit sur la transformée de Fourrier de l'image. Les traits parallèles dus à la lame du microtome ont une signature fréquentielle caractéristique dans les hautes fréquences (cf Fig.II.7). Il suffit de masquer cette partie du spectre, pour enlever les traits sur l'image initiale. Cette méthode permet également de faire disparaître les lignes de jonction entre les négatifs d'une même mosaïque.
Il existe un risque de perte d'information, notamment concernant les joints de grains parallèles aux traits laissés par le microtome. D'autre part, les traits n'ayant pas systématiquement la même signature sur toutes les images, il faut adapter le filtre pour chaque image.

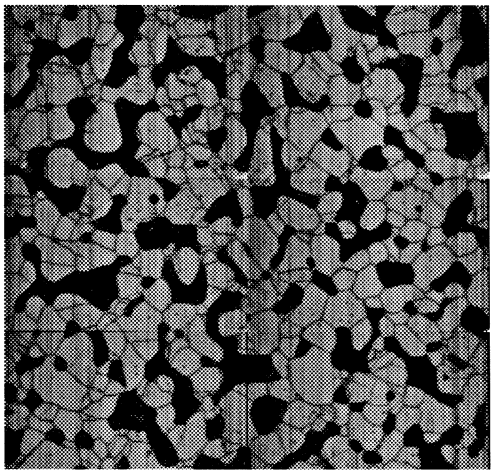
+ un filtre morphologique appelé "transformation chapeau haut de forme" (Coster et Chermant 1989), qui va permettre d'extraire les joints de grains de l'image. Cette transformation incluant une étape de seuillage permet d'extraire directement de l'image les zones frontières situées entre deux domaines ayant les mêmes caractéristiques (deux zones de glace). La transformation ne conserve de l'image que les zones frontières inférieures à une largeur donnée (celle du chapeau), ceci permet d'éliminer les pores et de conserver les joints de grains. Ensuite, une étape de seuillage permet d'introduire un critère d'intensité permettant d'éliminer les imperfections. Le seuillage consiste à passer d'une image en niveaux de gris à une image binaire (noir et blanc), en se fixant une valeur du seuil. La valeur du seuil fixe la limite entre les niveaux de gris qui deviennent blancs et ceux qui deviennent noirs. Le choix du seuil est un compromis entre conserver le maximum d'informations (joints de grains) et introduire un minimum de bruits.
L'image finale transformée ne comporte plus que le réseau des joints de grains, et elle est sauvegardée dans une image tampon.

+ une étape de seuillage sur l'image sans joints de grains permet de récupérer une image contenant uniquement les pores en noir et la glace en blanc. L'image sans joints de grains est obtenue lors de l'étape précédente par la soustraction de l'image du réseau des joints de grains à l'image complète.
Pour cette étape, la valeur du seuil est déterminée par comparaison de l'image binaire avec l'image numérisée initiale, de manière à ne pas augmenter artificiellement la surface d'une des deux phases. La comparaison entre les deux images s'effectue directement par superposition à l'écran des deux champs. Le critère de seuil est alors déterminé visuellement.
C'est à partir de cette image que la porosité TI est calculée (voir § III.3.2).

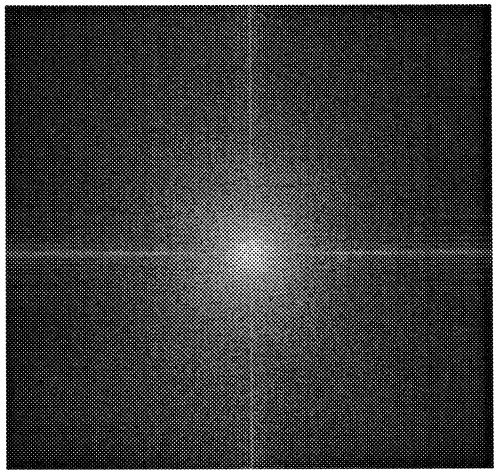
+ La dernière étape consiste à sommer les deux images binarisées : l'image des pores et de la glace plus l'image des joints de grains.

Les principales étapes de l'analyse d'image sont illustrées par la figure II.7, qui montre l'évolution d'une image depuis l'acquisition jusqu'à l'image binaire finale.

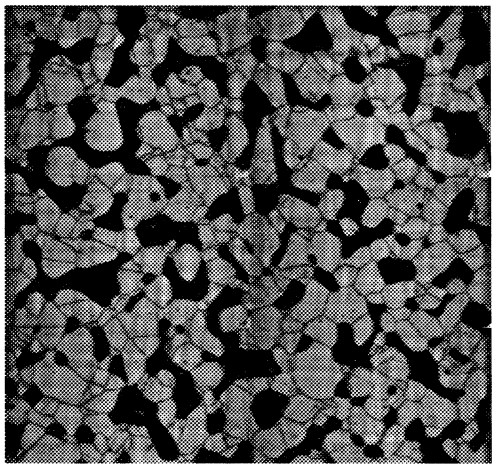
Ces étapes peuvent induire des modifications de l'image ou laisser des imperfections (par exemple liées à l'étape de sublimation). C'est pourquoi toutes les mosaïques binarisées sont systématiquement reprises manuellement, pour compléter un joint de grain, effacer une rayure... Toutes ces opérations "manuelles" se font par superposition à l'écran de l'image binaire de travail et l'image numérisée initiale, puis intervention directe sur l'image binaire.



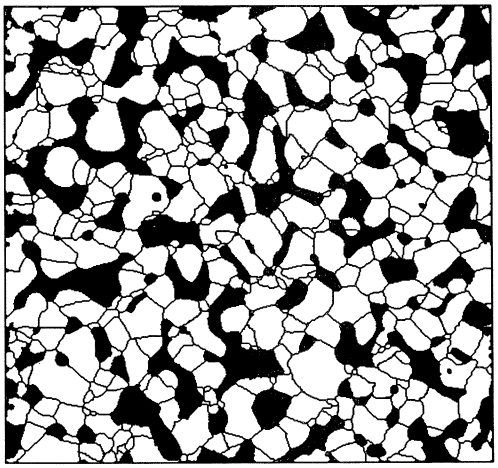
(a) Mosaïque initiale après acquisition



(b) Transformée de Fourrier de l'image



(c) Mosaïque filtrée.



(d) Mosaïque binaire.

Figure II.7 : *Illustration des différentes étapes permettant d'obtenir une image binaire. Echantillon de Vostok (52 m).*

III.3 Paramétrisation des structures

Certains des paramètres peuvent être extraits directement par analyse d'image (§III.3.1), d'autres plus évolués nécessitent l'utilisation de résultats de stéréologie ou de modèles pour être évalués (§ III.3.3). Le paramètre de porosité a un rôle particulier ; il est utilisé à travers sa confrontation avec la mesure de densité initialement réalisée sur l'échantillon, comme test de la qualité de l'ensemble des opérations subies par la structure depuis la carotte de névé jusqu'à l'image binaire finale (§ III.3.2).

III.3.1 Définition et notation des paramètres bruts extraits de l'analyse d'image

Tous les paramètres décrits dans ce paragraphe sont mesurés sur des sections du matériau poreux (névé et glace), obtenues suivant la méthode décrite dans les paragraphes précédents (§ II et III.2). Les notations stéréologiques sont employées pour nommer la plupart des paramètres, nous prendrons l'ouvrage

d'Underwood (1970) et le précis d'analyse d'image de Coster et Chermant (1989) comme références.

Les paramètres stéréologiques s'écrivent avec une lettre majuscule représentant la nature de la mesure:

S pour une surface d'enveloppe (surface en 3D)
A pour une surface plane issue d'une section (que nous appellerons "aire")
V pour un volume
N pour un nombre de particules
L pour une longueur
P pour un nombre de points

et une lettre en indice caractérisant l'espace de référence :

L pour un espace de mesure à une dimension (réseau de ligne)
A pour un espace de mesure à deux dimensions (une surface issue d'une section)
V pour un espace de mesure à trois dimensions (un volume)

Entre parenthèses, se trouve le symbole de la phase (g pour glace et p pour l'ensemble du réseau poreux), des objets (g_i pour les grains et p_i pour les pores) ou de l'interface (g-p entre les grains et les pores et g-g entre les grains) concernée par la mesure. Les notations stéréologiques serviront aussi pour décrire les paramètres calculés à partir de ceux mesurés par traitement d'image (cf § III.3.3).

Les différents paramètres directement extraits par traitement d'image sont décrits dans la liste ci-dessous, avec des indications concernant leurs utilisations (détaillées dans le § III.3.3) et un résumé de la méthode d'extraction par analyse d'image.

a) L'aire relative de la glace et des pores : $A_A(g)$ et $A_A(p)$ en mm^2 / mm^2

$A_A(g)$ représente l'aire occupée par la phase glace par unité d'aire dans une section du névé (l'aire relative des pores $A_A(p)$ est définie d'une façon identique et $A_A(g) + A_A(p) = 1$).

L'analyseur d'image calcule le nombre de pixels formant respectivement les zones de glace et celle des pores. Le paramètre est obtenu en faisant le rapport du nombre de pixels composant la phase considérée sur nombre de pixels total de la section.

Ce paramètre qui possède directement une signification 3D est à rapprocher de la mesure macroscopique de la densité effectuée sur chacun des échantillons avant leur utilisation pour l'étude de la structure. Cette confrontation fera l'objet du § III.3.2.

b) Aire de l'objet i (grains ou pores) : $A(g_i)$ et $A(p_i)$ en mm^2

C'est un paramètre purement bidimensionnel, qui correspond à l'aire occupée par un objet (grain ou pore) dans une section 2D du névé.

L'analyseur d'image contient des macro-instructions qui permettent de délimiter tous les objets, et d'extraire le nombre de pixels inclus dans les frontières, donc la surface de la section des objets. Les objets coupés par la frontière du champ sont exclus de l'analyse.

Ce paramètre ne permet pas directement de remonter à la taille 3D des objets, cette opération nécessite des hypothèses sur la forme des objets. Ce paramètre 2D peut être utilisé tel quel pour effectuer des comparaisons entre les sites ou avec des modèles (cf chapitre III sur le grossissement des grains). Les valeurs moyennes seront comparées avec les nombreuses données expérimentales de taille des grains (et des bulles) existantes. La rapidité du traitement automatique permet aussi d'avoir suffisamment de données pour travailler sur les distributions des aires.

c) Nombre d'objets (grains ou pores) dans la section : N_A (g_i) et N_A (p_i) en mm^{-2}

C'est le nombre d'objets, grains ou pores présents dans la section.

La macro-instruction qui délimite les objets permet de les dénombrer. Les objets coupés ne sont pas comptabilisés.

N_A est un paramètre stéréologique très important et entrant dans le calcul de nombreux autres paramètres. Pour cette étude, le nombre d'objets permettra de calculer les facteurs de forme des grains et des pores, et le nombre moyen de pores (ou bulles) par grain dans une section. Ce nombre de pores par grain va permettre d'estimer le paramètre libre du modèle de fermeture des pores variable d'un site à l'autre (chapitre V).

d) Nombre d'intersections linéiques avec les interfaces : P_L (g-g) et P_L (g-p) en mm^{-1}

Contrairement aux paramètres précédents, l'espace de référence est à une dimension, il est constitué par un réseau de lignes. P_L est le nombre d'intersections par unité de longueur de ce réseau de ligne (dans notre cas des droites parallèles) avec les différentes interfaces de notre milieu poreux.

L'analyseur d'image prend deux réseaux de lignes perpendiculaires, suivant respectivement les rangs et les colonnes des pixels, et il comptabilise le nombre de fois où il traverse une frontière. Ce nombre d'intersections est alors divisé par la longueur totale des lignes. Lorsque les deux réseaux perpendiculaires donnent des valeurs de P_L différentes, dues à une orientation préférentielle du milieu, l'orientation du réseau de lignes par rapport à l'axe de la carotte sera spécifiée dans la notation du paramètre : $P_{L\perp}$ et $P_{L//}$.

C'est le paramètre stéréologique qui permet notamment de calculer les surfaces spécifiques des interfaces S_v (g-g) et S_v (g-p), correspondant à la surface des frontières grain-grain ou grain-pore par unité de volume du névé (cf § III.3.3). Les surfaces spécifiques se calculent à partir de données 2D, mais elles sont directement représentatives du milieu 3D.

e) Nombre de coordination 2D : Z_{2D}

Ce paramètre est égal au nombre de voisins pour chacun des grains dans une section 2D, ce qui est équivalent au nombre de contacts grain-grain par grain.

L'extraction de ce paramètre n'est pas directe, il faut réaliser sur chaque grain une dilatation (limites du grain dilaté en pointillés sur la Fig. II.8). Les zones de recouvrement entre grains peuvent alors être extraites, puis dénombrées pour donner la valeur de Z_{2D} du grain étudié. Ce traitement est long, car il nécessite de travailler successivement sur chacun des grains de l'image.

A partir de ce paramètre, il est possible en utilisant des modèles basés sur des hypothèses de forme ou

un ensemble de paramètres stéréologiques caractérisant le milieu, de calculer la valeur du nombre de coordination 3D (Alley 1986). Le nombre de coordination 3D est un paramètre fondamental de la description géométrique du modèle de densification, car il permet de dénombrer les zones de contact où sont localisées les déformations plastiques des grains engendrant la densification (chapitre IV). D'autre part, le nombre de coordination 2D va permettre de valider les résultats 2D de la simulation numérique du grossissement utilisée dans le chapitre III.

Remarque : A partir du nombre total des zones de contact présentes sur la surface analysée, il est possible de calculer N_A(g-g). Ce paramètre est nécessaire au calcul de Z_{3D} par le modèle d'Alley (1986).

f) Longueur des zones de contact grain-grain dans une coupe 2D : l_{2D} en mm

Chaque contact grain-grain se définit par un segment sur une coupe 2D du milieu. l_{2D} est la longueur du segment correspondant.

La routine qui extrait les zones de recoupement d'un grain dilaté avec ces voisins permet de calculer la longueur du recouvrement. Dans la plupart des cas (grains convexes), cette longueur est une surestimation de l_{2D}. Cependant, si la zone de recouvrement reste limitée en épaisseur, sa longueur est une estimation convenable de l_{2D}. La somme des l_{2D} doit tendre vers la valeur du périmètre avec la densification du matériau.

Ce paramètre permet de quantifier en 2D la taille d'un contact, et éventuellement effectuer des comparaisons entre les sites. La moyenne géométrique des l_{2D} est indispensable au calcul de Z_{3D} (cf § III.3.3).

g) Nombre de faces par grain sur une coupe 2D : f_{2D}

Dans un matériau dense le nombre de coordination et le nombre de faces dans une coupe 2D sont équivalents. Chaque face du polygone caractéristique en 2D d'un grain est un contact avec un autre grain. Par contre, pour les matériaux poreux les grains ont aussi des faces en contact avec les pores du matériau. Ce paramètre comptabilise toutes les faces de chacun des grains dans la coupe 2D, en considérant comme une face un contact avec un autre grain ou un pore (quelle que soit la forme de la face en contact). Lorsque la densité devient trop faible, f_{2D} n'a plus de signification, car l'équivalence un pore / une face n'est plus valable. Empiriquement, la densité limite est prise à 0.7 (cf Chapitre III, § III.3.2).

Le nombre de faces par grain est extrait de la même façon que le nombre de coordination 2D.

Le nombre moyen de faces par grain en fonction de la taille relative du grain dans une section est un moyen de valider la topologie proposée par le modèle de grossissement des grains que nous avons utilisé (chapitre III). Ce paramètre, associé au nombre de voisins par grain, permet de déterminer le nombre de pores par grain dans une section 2D, qui est le paramètre de structure à caler (suivant les sites) dans la modélisation de la fermeture des pores (chapitre V).

La figure II.8 résume sur un exemple simple, la signification et la méthode de calcul des différents paramètres de base.

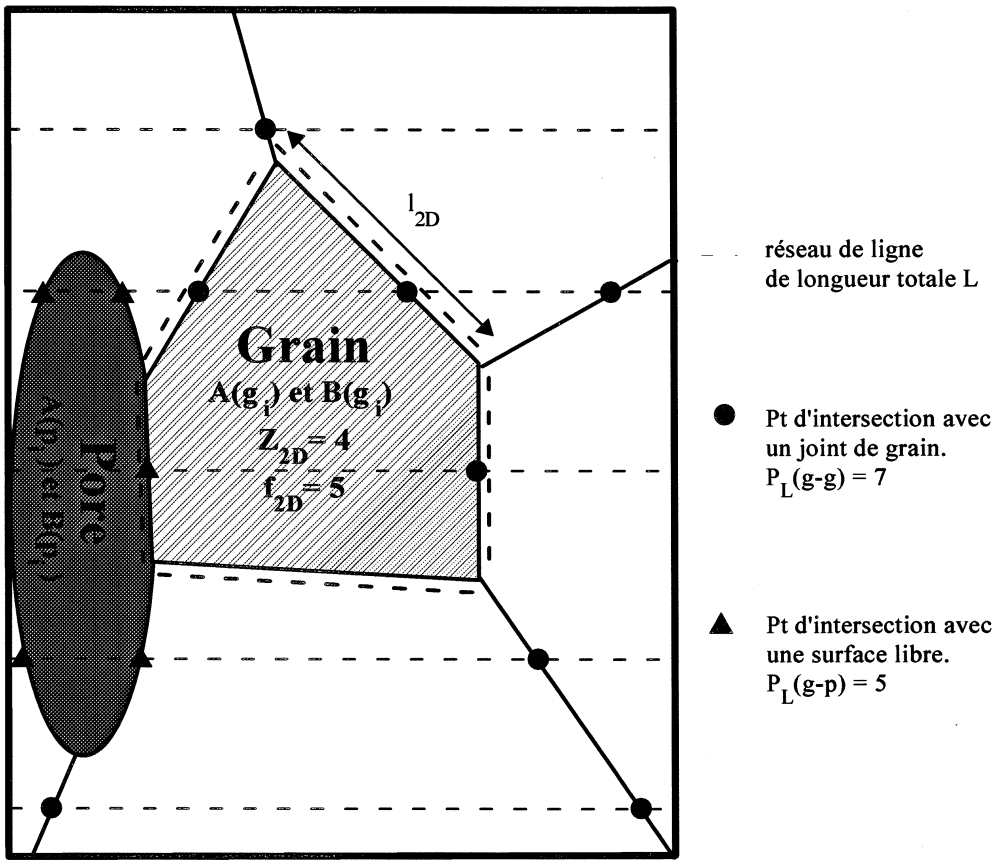


Figure II.8 : *Représentation à partir d'un exemple de structure des différents paramètres de base extraits par analyse d'image.*

Le traitement et l'analyse automatique des images ont permis d'extraire de chacune des mosaïques un ensemble de paramètres constituant les données de base de notre étude de la structure du névé polaire. Ce jeu de paramètres de base a été défini uniquement dans le cadre des besoins liés aux modélisations développées dans les chapitres suivants, et il ne représente évidemment pas tout le potentiel d'information contenu dans les images. L'obtention de ces jeux de paramètres constitue l'avant dernière étape de notre méthode expérimentale de caractérisation du névé polaire, avant le calcul des paramètres spécifiques aux modélisations.

III.3.2 La porosité : validation de la méthode de caractérisation du névé

a) Définition et intérêt de la mesure par analyse d'image :

La porosité quantifie la proportion volumique de la phase poreuse. C'est donc le paramètre indispensable à toute étude sur les matériaux poreux (notamment la densification), mais l'intérêt de le déterminer par analyse d'image ne réside pas dans l'utilisation directe des résultats. La mesure de la porosité par analyse d'image doit permettre d'évaluer la qualité et la représentativité des sections binaires analysées

vis-à-vis du névé réel. En effet, la porosité s'obtient de façon indépendante au traitement d'image par une simple mesure macroscopique de la densité :

$$\varepsilon = 1 - \frac{\rho}{\rho_{gp}}$$

Avec ρ_{gp} : densité de la glace pure

La mesure de la densité est réalisée sur chaque échantillon cylindrique avant la découpe pour l'étude de structure. La densité est mesurée à partir de la masse et du volume de l'échantillon avec une incertitude, dans le cas de nos mesures, inférieure à 0.2 %.

Par analyse d'image, la porosité s'obtient à partir de la fraction volumique de glace (ou de pore). La fraction volumique de glace représente le volume occupé par la phase glace par une unité de volume de névé (la fraction volumique de pore $V_v(p)$ est définie d'une façon identique et $V_v(g) + V_v(p) = 1$). D'après les résultats de stéréologie (Underwood 1970), ce paramètre caractéristique du volume s'obtient directement sur une section 2D par la mesure de la fraction de l'aire de glace (ou de la phase poreuse), et on a :

$$1 - V_v(g) = V_v(p) = A_A(p) = \varepsilon$$

Ce résultat est valable dans le cas d'un matériau homogène et isotrope.

Compte-tenu de la faible incertitude de la mesure de densité, la porosité est le paramètre idéal pour caler les différents seuils du traitement d'image et rattraper la surestimation éventuelle de la phase poreuse due à l'étape de sublimation. En effet, lors de la sublimation, on peut considérer que les frontières entre les pores et la glace se déplacent d'une distance équivalente à la demi-largeur du joint de grain sublimé introduisant ainsi une augmentation "artificielle" de la zone représentant les pores. Le choix des seuils au moment du traitement de l'image (cf § II), peut aussi introduire une déformation de l'image binaire finale, qui peut se traduire par une surestimation de l'une des deux phases (biais non systématique). Il est possible à posteriori de rattraper les biais contenus dans l'image binaire par une dilatation ou une érosion de l'une des deux phases en se servant de la mesure de porosité comme paramètre de référence (cf § III.1.3).
L'intérêt des mesures réside donc principalement dans la confrontation des résultats avec les densités directement mesurées sur les échantillons de névé.

Remarques : La porosité seule n'est parfois pas suffisante pour caractériser le névé, notamment dans la zone de fermeture, il faut distinguer la porosité connectée à la surface (porosité ouverte) de la porosité isolée par la fermeture des pores (porosité fermée). Cette distinction n'est pas directement réalisable par analyse d'une seule section du névé. Elle nécessiterait un travail de reconstruction 3D par coupes sériées sortant du cadre de ce travail.

b) Profils de porosité obtenus par traitement d'image :

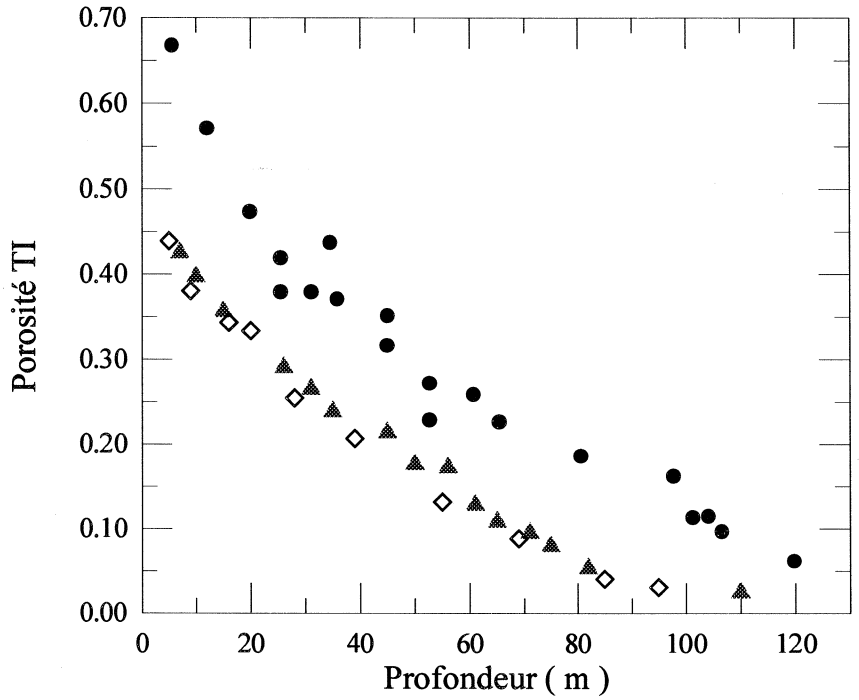


Figure II.9 : *Profils de la porosité en fonction de la profondeur obtenus par traitement d'image :*

◇ Km105 ; ▲ Km200 ; ● Vostok (Bh7).

La figure II.9 reprend les résultats bruts de l'analyse d'image, mais ne comporte pas d'informations nouvelles par rapport à des profils de densité classiques. Comme prévu par les profils expérimentaux de densité (Chapitre III), la porosité, à une profondeur donnée, varie suivant les sites.

c) Comparaison avec les mesures de densité :

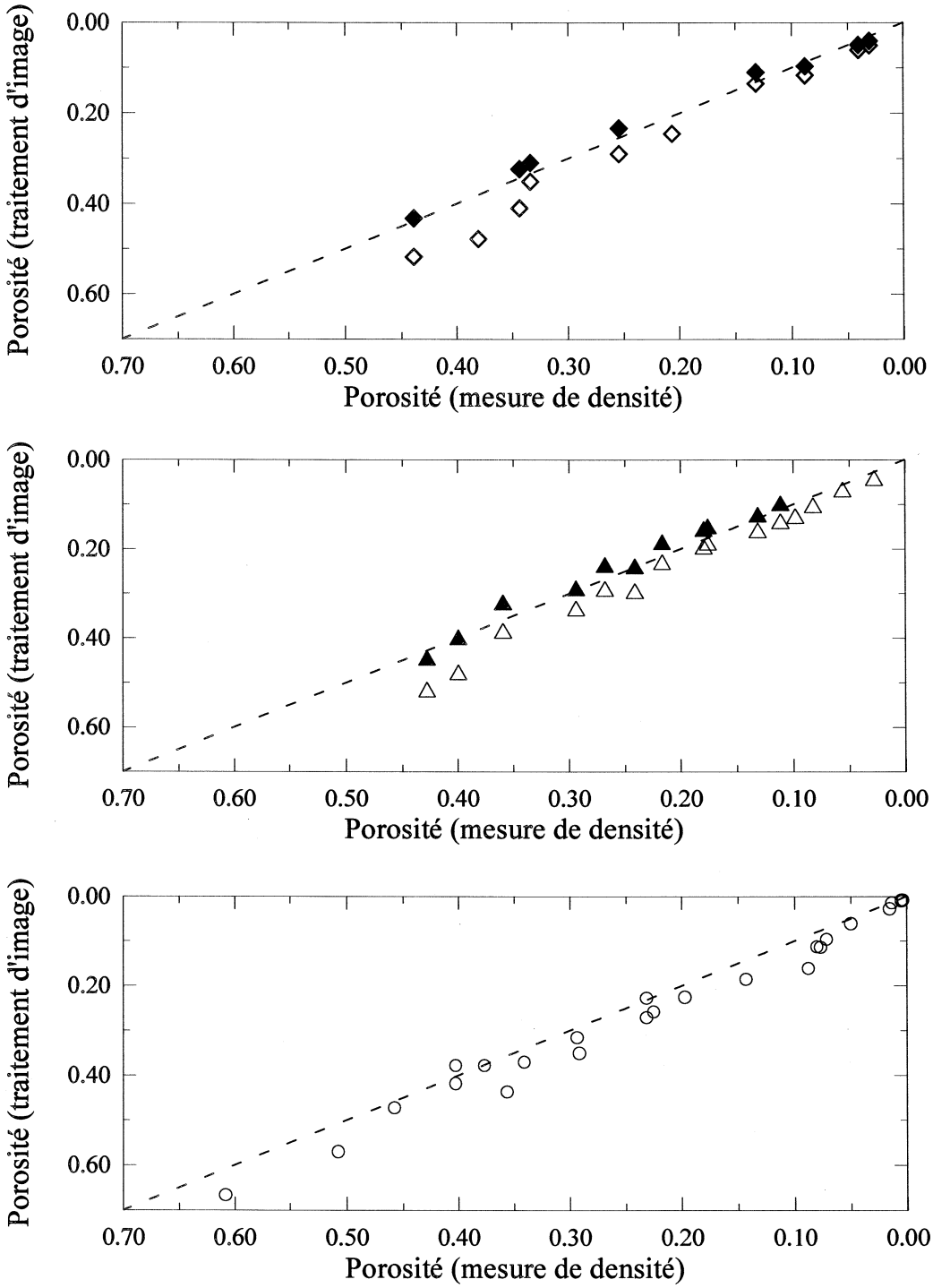


Figure II.10 : *Profils de la porosité obtenue par traitement d'image en fonction de la porosité calculée à partir des mesures de densité.*

Images initiales : ◇ Km 105 ; △ Km 200 ; ○ Vostok (Bh7).

Images corrigées par érosion de la phase poreuse : ◆ Km 105 ; ▲ Km 200.

La porosité obtenue par traitement d'image est systématiquement supérieure à la valeur calculée à partir de la mesure de densité. Cette différence systématique est certainement due, en grande partie, à l'élargissement de la phase poreuse lors de l'étape de sublimation. Pour corriger ce biais, les zones représentant la phase poreuse sur les sections ont été érodées uniformément de un pixel (en connexité 8) au niveau des interfaces glace-pore. Deux pixels représentent à peu près la largeur des joints de grain après sublimation (cf Fig.II.11). Nous avons fait l'hypothèse que l'efficacité de la sublimation au niveau des surfaces était équivalente à celle faisant apparaître les joints de grains.

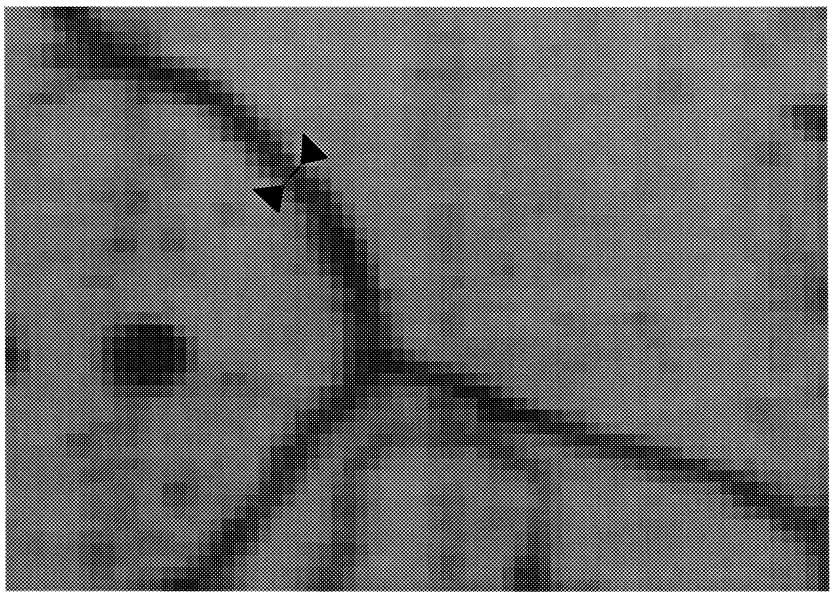


Figure II.11 : *Image numérisée d'un joint de grain après gravure par sublimation (cf §II). Cette image est obtenue à partir du zoom d'un document non traité du même type que ceux de la figure II.4. Le marqueur indique la taille représentée par deux pixels.*

Une fois l'érosion effectuée (résultats de Km105 et Km200 Fig.II.10), les porosités obtenues sont très proches des valeurs données par la densité, et la pente de la régression linéaire est très proche de 1. La correction par érosion de la phase poreuse est certainement la solution pour corriger le biais systématique, mais l'érosion "brutale" de 1 pixel est parfois trop importante, notamment pour les faibles porosités. La solution pourrait être d'effectuer une érosion plus ou moins importante avec différents objets structurants, pour retrouver au mieux les valeurs données par la densité, et corriger ainsi chaque image binaire avant la paramétrisation. Cependant, ces raffinements sont purement de l'optimisation de l'analyse d'image. En effet, une étude rapide de la sensibilité à l'érosion de la surface des grains et des pores (paramètres les plus affectés), montre qu'entre les deux images (avec et sans érosion) la différence de la taille moyenne est inférieure à 5 % pour les grains et (pour des porosités supérieures à 0.1). Cette incertitude n'est pas limitante dans le cadre de notre étude, et en attendant de pouvoir travailler sur des images dont l'érosion aura été optimisée, le calcul de tous les paramètres sera effectué sur les images brutes sans érosion.

d) Conclusion :

La comparaison de la mesure de porosité par traitement d'image et la mesure de densité a permis de montrer l'existence d'un biais systématique et de proposer un moyen de le corriger : l'érosion de la phase poreuse. Ce biais est certainement introduit lors de l'étape de sublimation pendant la préparation des échantillons. Nous avons montré que l'extension abusive de la phase poreuse était inférieure ou égale à l'érosion de 1 pixel que nous avons réalisée. Pour des corrections par érosion inférieures à un pixel, les variations induites sur la surface des grains et des pores sont négligeables.

Pour cette étude de la structure, les paramètres seront déterminés à partir des images binaires non modifiées, et la valeur de la porosité sera prise égale à celle obtenue à partir de la mesure de densité.

II.3.3 Les paramètres de structure du névé spécifiques à la modélisation

La modélisation de la densification, de la fermeture des pores, et dans une moindre mesure de la diffusion des gaz dans le névé nécessitent une description spécifique du névé en plus des données brutes décrites précédemment. Le calcul de ces paramètres à partir des données 2D du § III.2.1 va être explicité, et les utilisations potentielles importantes seront brièvement décrites. Les profils des résultats bruts en fonction de la densité relative seront donnés en fin de paragraphe pour chacun des paramètres. Par contre, les analyses de ces résultats et les figures complémentaires seront réalisées dans les différents chapitres concernés (chap.III : grossissement des grains ; chap.IV : densification ; chap.V : fermeture des pores).

a) Surfaces spécifiques : Sv(g-p) ; Sv(g-g) ; β

Les surfaces spécifiques comme la porosité sont des paramètres ayant une signification physique en 3D, qui se calculent directement à partir des mesures 2D. Elles représentent la surface d'une phase ou d'objets par unité de volume du matériau, et s'expriment en mm^2/mm^3 (ou m^2/m^3). Les surfaces spécifiques se calculent à partir du nombre d'intersections linéiques P_L avec les interfaces concernées (grain-grain ou glace-pore) : $S_v = 2\ P_L$ (Underwood 1970). L'analyse des surfaces spécifiques est aussi un moyen de comparer les résultats de notre étude de la structure du névé à ceux obtenus précédemment (Kry 1975 ; Narita et al.1978; Alley 1987b et 1988 ; Alley et Bentley 1988). Cependant, le traitement automatique permettra de réaliser des mesures plus nombreuses et d'effectuer des analyses plus fines des variations entre les sites ou en fonction de la densité.

+ S_v (g-p) = 2 P_L (g-p) : représente l'aire de la surface de séparation entre la phase solide (glace) la phase poreuse par unité de volume du matériau.

A une porosité donnée, S_v (g-p) est directement proportionnel à la dispersion de la phase poreuse dans la matrice de glace. S_v (g-p) est donc un paramètre important pour les phénomènes de diffusion, car une dispersion importante de la phase poreuse signifie un réseau poreux plus tortueux donc des chemins de diffusion moins directs et des diffusivités effectives plus petites. Ce paramètre sera donc à mettre en parallèle aux résultats des mesures de coefficient de diffusion effectifs (chapitre VI).

S_v (g-p) est directement impliqué dans l'évolution des contacts grain-pore. S_v (g-p) est aussi un très bon indicateur de la forme des porosités dans la matrice de glace ou des particules de glace pour les très faibles densités. S_v (g-p) permet donc un suivi de l'évolution morphologique de la phase poreuse du matériau lors

de la densification et de la fermeture des pores (Fischmeister 1975 ; Chermant et al. 1981).

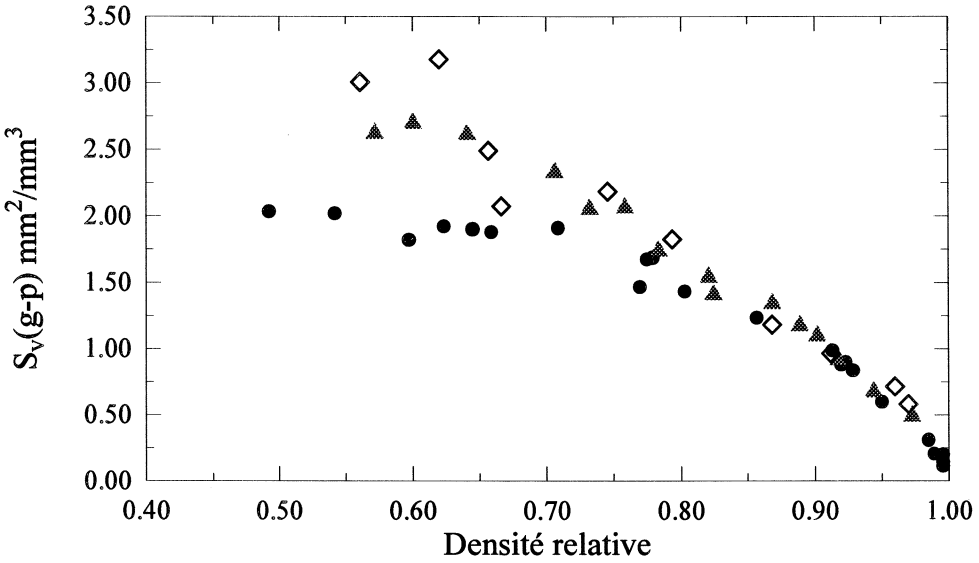


Figure II.12 : *Surface spécifique des interfaces glace-pore S_v(g-p) en fonction de la densité relative :*

◇ *Km 105 ;* ▲ *Km 200 ;* ● *Vostok (Bh7).*

+ S_v (g-g) = 4 P_L (g-g) : représente l'aire de la surface des grains en contact avec d'autres grains par unité de volume du matériau. Comparée à la surface spécifique glace-pore, il existe un facteur 2 lié au fait que la surface de séparation appartient systématiquement à deux grains. Le terme 2 P_L (g-g) représente la surface spécifique formée par les joints de grains par unité de volume, c'est ce terme qu'il faut utiliser pour calculer l'énergie de surface associée aux joints de grains, par exemple pour l'étude des phénomènes de grossissement (chapitre III).

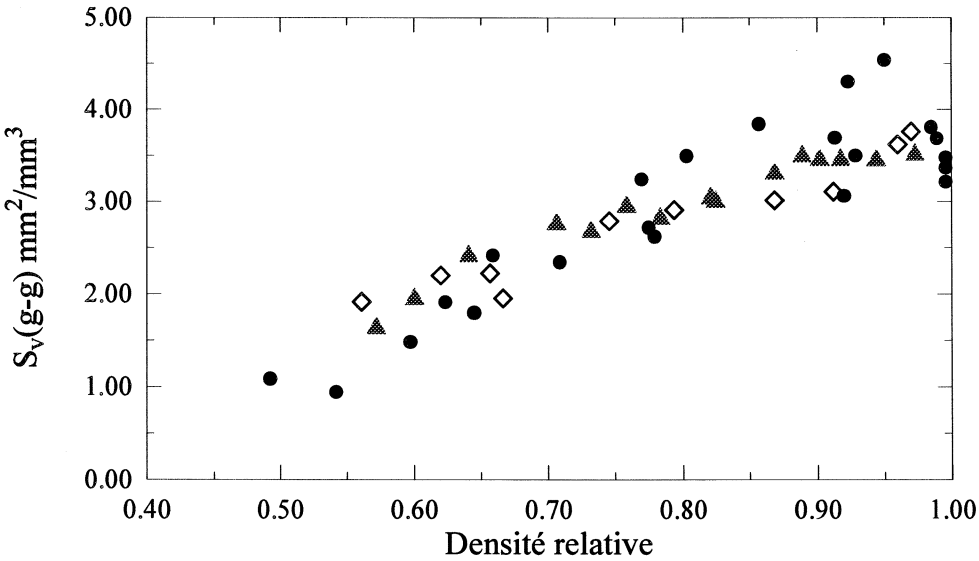


Figure II.13 : *Surface spécifique des interfaces grain-grain S_v(g-g) en fonction de la densité relative :*

◇ Km 105 ; ▲ Km 200 ; ● Vostok (Bh7).

S_v (g-g) peut être modifié par le grossissement des grains et par la densification dans le névé et uniquement le grossissement pour la glace, il présente donc un intérêt direct pour l'étude de ces deux phénomènes.

+ β : proportion de la surface moyenne des grains impliquée dans une liaison avec un autre grain.

$$\beta = \frac{S_v(g-g)}{S_v(g-g) + S_v(g-p)} = \frac{4P_L(g-g)}{4P_L(g-g) + 2P_L(g-p)}$$

Contrairement à S_V(g-g), β est un paramètre sans dimension, qui caractérise le degré de contact entre les grains et présente à ce titre un intérêt pour l'étude de la densification. D'autant plus que dans le cas du névé, la densification se produit par déformation plastique des zones de contact entre les grains. β, et surtout son complémentaire (1- β) sont de bons indicateurs des modifications de la structure engendrées par la densification.

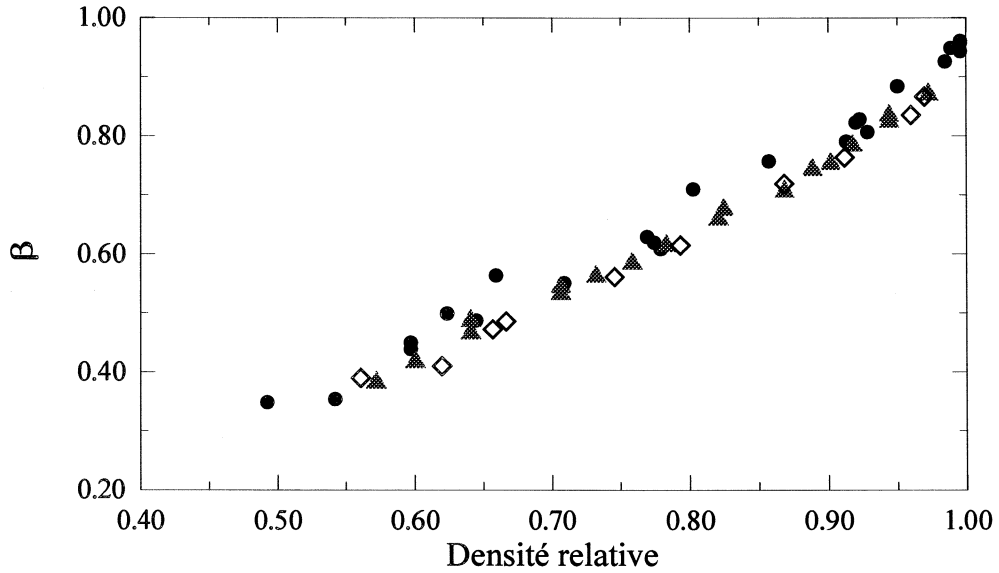


Figure II.14 : β *en fonction de la densité relative.* ◇ *Km 105 ;* ▲ *Km 200 ;* ● *Vostok (Bh7).*

b) Nombre de coordination 3D : Z_{3D}

Z_{3D} est en 3D l'équivalent du nombre de coordination 2D défini au paragraphe précédent. Il correspond au nombre moyen de voisins par grain.

Le nombre de coordination 3D n'est pas un paramètre directement issu des mesures brutes sur les sections ; il nécessite l'utilisation d'un modèle basé le plus souvent sur une géométrie donnée du grain (Underwood 1970 ; Kry 1975). Dans cette étude, le nombre de coordination moyen 3D a été évalué à partir du modèle d'Alley (1986).

Ce modèle ne nécessite pas d'hypothèse directe sur la géométrie des grains, Z_{3D} est déterminé à partir

de Z_{2D} et d'une fonction Γ du rapport du rayon moyen de la zone de contact (r) sur le rayon moyen du grain (R). Cependant, le calcul de r et R nécessite l'utilisation d'hypothèses de forme pour les grains et pour les zones de contact.

$$Z_{3D} = \frac{Z_{2D}}{\Gamma(\alpha)} \qquad Avec \quad \alpha = \frac{r}{R}$$

La valeur de Γ est tabulée dans l'article d'Alley (1986), et une bonne approximation est donnée par la fonction :

$$\Gamma \approx \frac{\pi\alpha}{4}\left[\frac{1 + (1 + \alpha^2)^{-1/2}}{2}\right]$$

Le calcul de Z_{3D} nécessite donc la connaissance du rapport α. Alley préconise d'utiliser la racine du rapport de la surface moyenne de la zone de contact (a) sur la surface moyenne projetée du grain (A).

Dans l'hypothèse de grains sphériques et de taille unique, la surface moyenne projetée se calcule à partir de la surface moyenne mesurée sur une section :

$$\bar{A} = \frac{3}{2}\bar{A}_{mes}$$

Avec A_{mes} : valeur moyenne des surfaces des grains mesurées sur une section $A(g_i)$.

Cette approximation est aussi une bonne estimation pour des grains non sphériques et de tailles différentes (Mandelson 1969 ; Alley 1986).

Pour des contacts circulaires de tailles différentes, Fullman (1953) a montré que la taille moyenne des zones de contact s'écrivait :

$$a = \frac{\pi^2 \, P_L(g\text{-}g)}{4 \, N_A(g\text{-}g) \, E}$$

Avec
+ P_L (g-g) : nombre de frontières grain-grain intersectées par une ligne test par unité de longueur, correspond au nombre de zones de contact entre grains par unité de longueur.
+ N_A (g-g) : Nombre de zones de contact grain-grain sur une section par unité de surface.
+ E : moyenne harmonique de la longueur des zones de contact entre grains sur une section (l_{2D}).

Il est donc possible uniquement à partir des paramètres bruts déterminés précédemment, de calculer la valeur de Z_{3D}. Dans ce calcul, E et N_A(g-g) sont des sources d'imprécision importantes liées à la méthode de détermination de l_{2D} par traitement d'image. Une amélioration importante consisterait à évaluer directement l_{2D} à partir du nombre de pixels séparant deux points triples. Actuellement, les résultats sont fonction de l'étape de dilatation (voir § III.3.1) et des zones parasites comptabilisées à tort comme des zones

de contact. Pour éliminer ces zones indésirables, nous avons introduit un critère de taille minimum des zones de contact (fixé pour les résultats présentés ici à 2 pixels). Le calcul de Z_{3D} a été réalisé sur les sites de Vostok et de Km200.

La densification engendre une augmentation de la taille et du nombre de zones de contact. Par conséquent, Z_{3D} ainsi que la valeur de la taille moyenne d'un contact (a), sous produit du calcul précédent sont très importants pour l'étude de la densification. Cette paramétrisation comme le β précédent qualifie les contacts entre cristaux (taille et nombre), et leurs évolutions.

D'autre part, Z_{3D} pour la glace est équivalent à un nombre moyen de faces (chaque contact correspond à une face du grain). A ce titre, il doit permettre de valider directement la géométrie moyenne 3D du grain (le nombre de faces du polygone équivalent), déduite de l'étude du grossissement, et particulièrement de la confrontation avec la simulation 3D d'Anderson et al. (1989) (chapitre III).

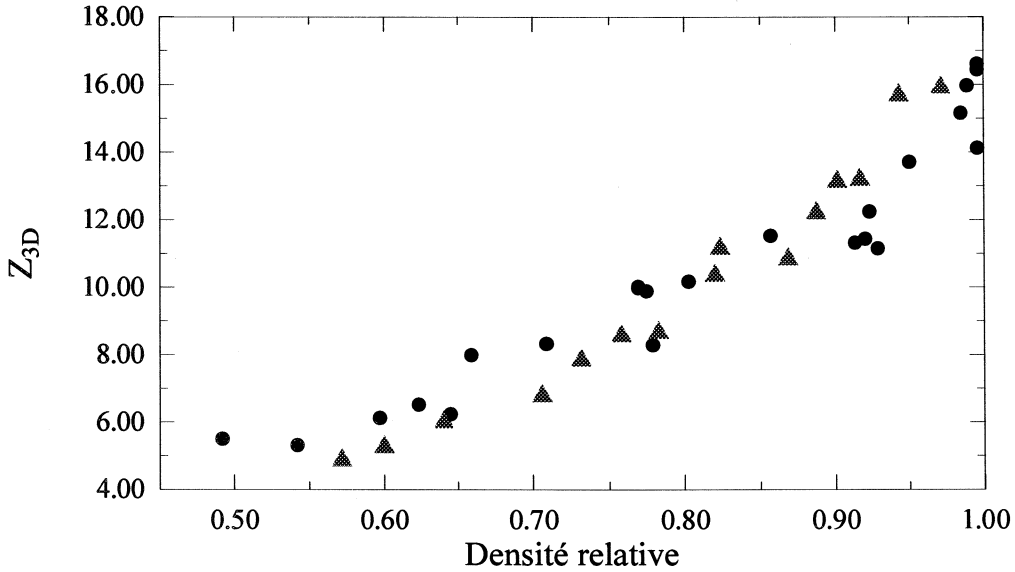


Figure II.15 : *Z_{3D} en fonction de la densité relative.* ▲ Km 200 ; ● Vostok (Bh7).

c) Nombre de pores par grain en volume : $N_{p/g}$

C'est directement le rapport en 3D du nombre de pores (ou de bulles dans la glace) $N_V(p)$ sur le nombre de grain $N_V(g)$. Ce calcul nécessite auparavant l'estimation de $N_V(p)$ et $N_V(g)$ à partir des résultats 2D et des relations stéréologiques. Les relations stéréologiques que nous allons utiliser (Underwood 1970 p.90-94) s'appuient sur des hypothèses très fortes : une seule taille et une seule géométrie des objets.

+ $N_V(g)$:

Nous faisons l'hypothèse que tous les grains ont la taille et la géométrie du grain moyen : l'octaèdre tronqué. Dans ces conditions, $N_V(g)$ s'écrit :

$$N_V(g) = 0.744 \frac{N_A(g)^2}{N_L(g)}$$

$N_L(g)$, nombre d'intersections linéiques avec un grain se calcule à partir des nombres d'intersections linéiques avec les interfaces P_L :

$$N_L(g) = \frac{2P_L(g\text{-}g) + P_L(g\text{-}p)}{2}$$

Ce résultat est certainement biaisé par le fait que la taille des grains est distribuée et que la géométrie du grain est fonction de la taille relative (chapitre III). Cependant, le seul moyen rigoureux d'obtenir $N_V(g)$ est la coupe sériée et la reconstruction 3D du milieu. Les bases de ce travail sont actuellement en cours de développement au laboratoire, mais les relations stréréologiques restent pour l'instant le seul moyen d'approcher la valeur de $N_V(g)$.

+ $N_V(p)$:

La géométrie des pores varie du cylindre pour les porosités dans la zone de fermeture jusqu'à la sphère pour les bulles de la glace. Le facteur de forme permettra de définir avec précision les limites d'utilisation de chacune des géométries. Les relations stéréologiques s'écrivent respectivement pour le cylindre (dans l'hypothèse où le rayon et la longueur sont du même ordre de grandeur) :

$$N_V(p) = 0.732 \frac{N_A(p)^2}{N_L(p)}$$

pour la sphère :

$$N_V(p) = \frac{\pi}{4} \frac{N_A(p)^2}{N_L(p)}$$

$N_L(p)$ se calcule directement à partir de $P_L(g\text{-}p)$: $N_L(p) = P_L(g\text{-}p) / 2$

Les restrictions sur la validité des résultats sont identiques à celles effectuées pour $N_L(g)$. Le seul avantage pour les bulles est la possibilité de comparer ces résultats à des comptages directs du nombre de bulles en volume, et notamment, aux valeurs très précises mesurées en fonction de la profondeur par V.Lipenkov (communication personnelle) à Vostok. Des données plus grossières existent aussi sur d'autres sites (Gow 1968). Cette possibilité de confrontation avec des mesures brutes en volumes sera explorée dans le chapitre V.

Comme le paramètre suivant, $N_{p/g}$ est utilisé dans le modèle de fermeture des pores pour contraindre le paramètre libre du modèle (cf chapitre V). Ce paramètre libre est défini comme la proportion des arrêtes d'un grain occupé par un pore cylindrique dans la zone de fermeture des pores. $N_{p/g}$ n'est alors interessant que s'il est mesuré directement dans la zone de fermeture des pores, et il sera utilisé pour effectuer des comparaison entre les sites.

Pour étudier les variations temporelles (effets d'un changement climatique) sur un même site de ce paramètre, nous serons amené dans le chapitre V à définir une autre méthode de mesure à partir des données

expérimentales de V.Lipenkov (communication personnelle) mesurées dans la glace (nombre de bulles par unité de volume et taille moyenne des grains).

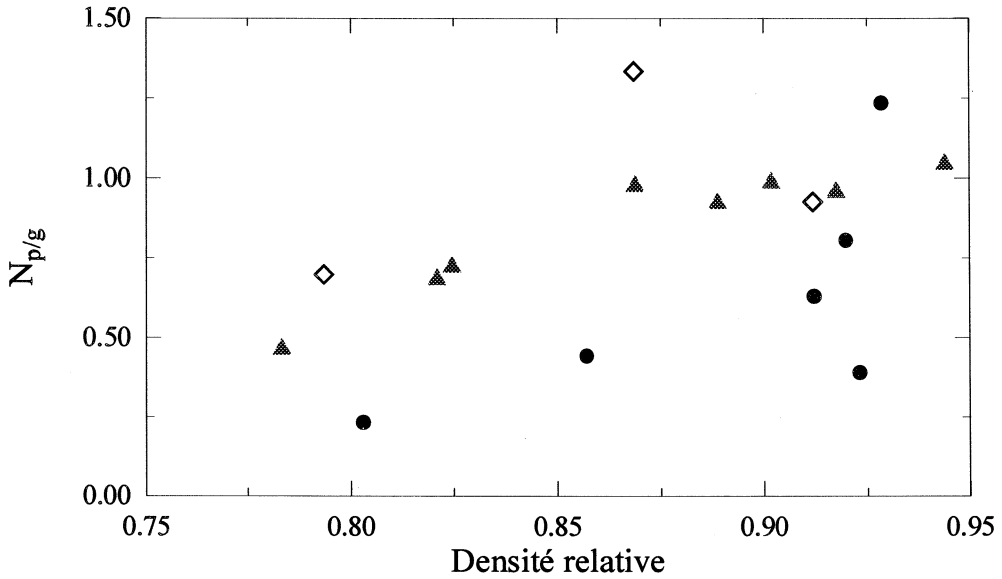


Figure II.16 : $N_{p/g}$ *en fonction de la densité relative :* ◇ *Km 105 ;* ▲ *Km 200 ;* ● *Vostok (Bh7).*

d) Proportion du nombre de côtés des grains en contact avec un pore : k_{2D}

Dans la même optique d'utilisation que le paramètre précédent, k_{2D} est entièrement dédié à la modélisation de la fermeture des pores. k_{2D} représente en 2D la traduction la plus proche du paramètre libre de ce modèle. Sur une section, le côté d'un grain représente une frontière de ce grain soit avec un autre grain, soit avec un pore. Le paramètre k_{2D} correspond au rapport du nombre de côtés partagé avec un pore sur le nombre total de côtés.

k_{2D} se calcule directement à partir de Z_{2D} et f_{2D} :

$$k_{2D} = \frac{(f_{2D} - Z_{2D})}{f_{2D}}$$

k_{2D} est définie sur une gamme restreinte de densité identique à celle définie pour f_{2D}.

Les variations de k_{2D} en fonction des sites vont être utilisées dans le modèle de fermeture pour contraindre les variations du paramètre libre du modèle.

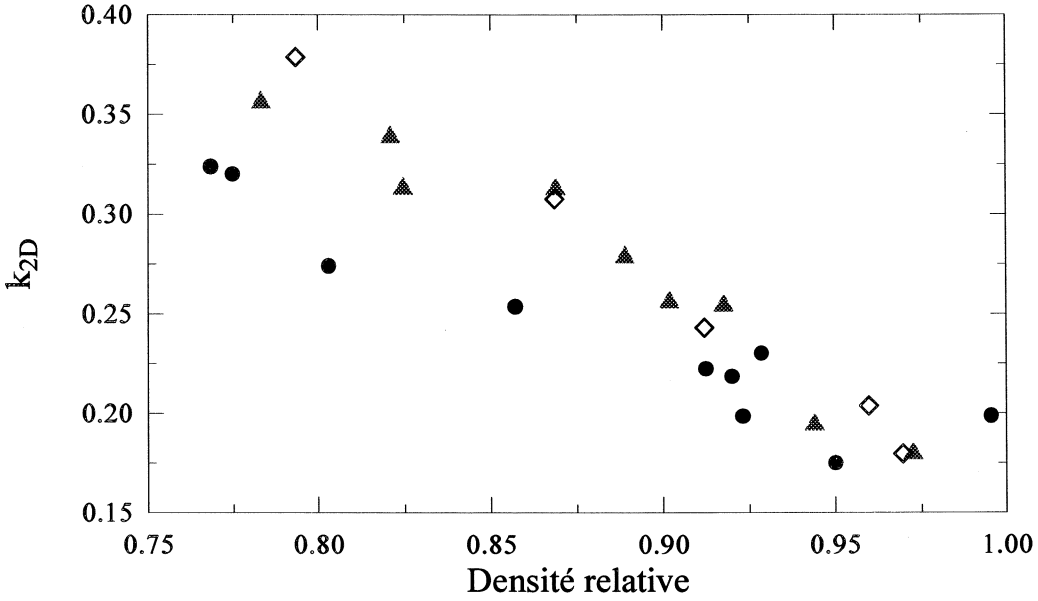


Figure II.17 : k_{2D} *en fonction de la densité relative :* ◇ *Km 105 ;* ▲ *Km 200 ;* ● *Vostok (Bh7).*

e) Facteur de forme pour les pores : Φ_p

Il existe de nombreux facteurs de forme (Underwood 1970), mais un seul est à la fois une combinaison sans dimension de paramètres stéréologiques et une fonction dépendant uniquement de la forme et déconnecté des effets de taille (Fischmeister 1975). Cet indice augmente avec la complexité de la forme depuis la valeur 1 pour la sphère.

$$\Phi_p = \frac{2}{3\pi} \frac{P_L^2(g-p)}{N_A(p_i)\, A_A(p)}$$

Le calcul de Φ_p est effectué à partir des trois paramètres stéréologiques $_LP$ (g-p), $_AN$ (p) et $_AA$ (p) déterminés précédemment.

Ce facteur va permettre de suivre l'évolution de la forme des porosités pendant la densification et la fermeture des pores. Cela permettra en autre de justifier une hypothèse du modèle de densification faisant état de pores majoritairement cylindriques (et non sphériques) dans la zone de fermeture.

Cet indice est aussi un moyen de quantifier la complexité de la forme des pores et d'établir des comparaisons entre les sites. La forme des pores influence certainement les coefficients de diffusion, et les différentes valeurs du facteur de forme seront comparées aux mesures de coefficients (chapitre VI).

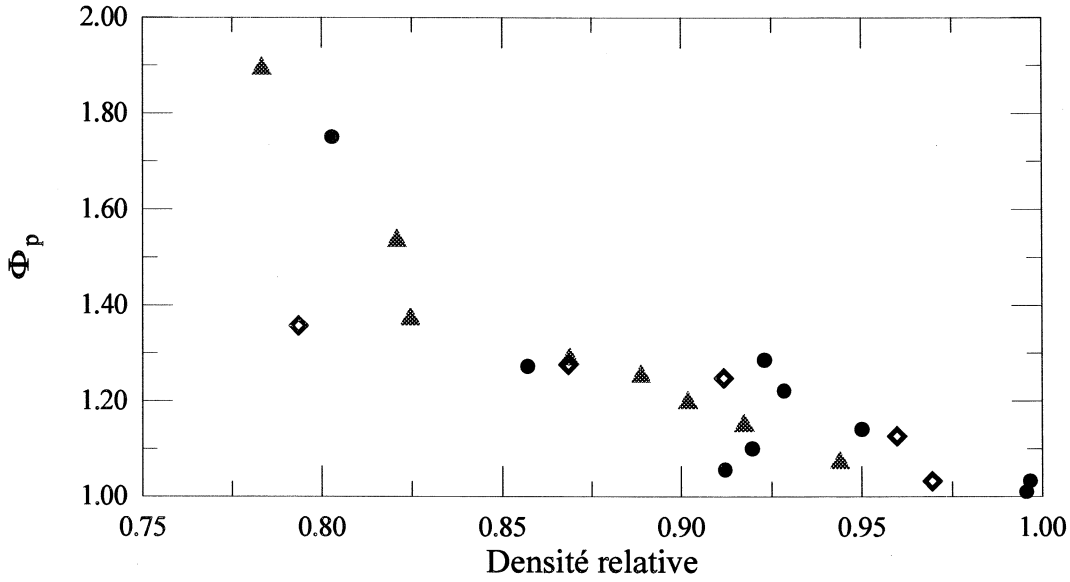


Figure II.18 : *Φ_p lié aux pores en fonction de la densité relative :*

◇ *Km 105 ;* ▲ *Km 200 ;* ● *Vostok (Bh7).*

IV. Conclusion

Nous avons exposé dans ce chapitre l'ensemble de la méthode expérimentale permettant de passer des échantillons bruts de névé aux données de base caractéristiques de sa structure. Cette méthode se décompose en deux niveaux : la prise directe de l'information par photographies sous éclairage coaxial des lames épaisses sublimées, le traitement et l'analyse numérique de cette information. L'intérêt de notre méthode réside dans l'élaboration d'une nouvelle technique performante de visualisation de la structure 2D du névé, et aussi dans le suivi continu de toutes les étapes depuis le carottage du névé jusqu'au calcul des paramètres de structure. Tous les choix effectués au cours du développement de cette étude ont été réalisés dans l'objectif de fournir l'information nécessaire (et en quantité suffisante) aux calculs des paramètres de structure entrant dans les modélisations ou à la validation des hypothèses concernant cette structure. Ce travail n'est pas une étude exhaustive de la structure du névé polaire, mais il a été possible de constituer une base de données photographiques importante, pour des études ultérieures.

Les paramètres obtenus à la fin de la chaîne d'analyse de la structure décrite dans ce chapitre, sont dédiés à l'étude du rôle de cette structure dans les différents phénomènes caractérisant l'évolution du névé: le grossissement des grains (chapitre III), la densification (chapitre IV) et la fermeture des pores (chapitre V), ainsi que l'influence du réseau poreux sur la diffusion des gaz à travers le névé (chapitre VI).

Cette étude de la structure du névé polaire est la première réalisée entièrement au laboratoire grâce en particulier à l'implantation d'un système de traitement d'image. De plus, la facilité de réalisation de coupes sériées dans le névé laisse beaucoup d'espoir à une reconstruction 3D de ce milieu poreux permettant de s'affranchir des nombreuses hypothèses sur la géométrie des objets imposées par l'analyse stéréologique.

Cette méthode d'analyse de la structure pourrait être étendue sans problème à la glace profonde. Elle

permettrait par exemple, de visualiser avec précision les joints de grains et d'étudier par ce biais le grossissement et la recristallisation éventuelle. Le problème de la visualisation des fissures pour l'étude de l'endommagement de la glace constitue aussi un champ d'applications possible.

Chapitre III

Le grossissement des grains et son influence sur la microstructure du névé polaire.

I. Introduction

L'augmentation de la taille moyenne des grains avec la profondeur ou l'âge de la glace a été observée dans de nombreux sites d'Antarctique et du Groenland. Ce grossissement des grains a souvent été décrit dans la littérature glaciologique (Gow 1969, 1971 et 1975 ; Narita et al.1978 ; Duval et Lorius 1980 ; Herron et Langway 1982 ; Alley et al.1982 ; Duval 1985 ; Alley et Bentley 1988). D'après ces études, cette augmentation de la taille moyenne est due au grossissement normal des grains associé à une diminution de l'énergie liée aux joints de grains (force motrice). La loi de croissance de la taille moyenne des grains (R) dans la glace en fonction du temps (t) s'exprime alors sous la forme :

$$R^2 = R_0^2 + Kt$$

Avec K : vitesse du grossissement (fonction d'Arrhénius de la température).
R_0 : taille moyenne des grains extrapolée à la surface.

L'augmentation de la taille moyenne ne représente qu'un seul aspect des modifications de la microstructure des grains engendrées par le grossissement normal. En effet, la modification de la microstructure des grains dans le névé peut être observée à trois niveaux :

+ l'évolution de la taille moyenne.
+ l'évolution de la distribution de la taille.
+ l'évolution de la topologie.

Les deux derniers aspects de l'évolution de la microstructure des grains dans le névé ont été plus rarement abordés. Les données expérimentales obtenues par analyse d'image sur un nouveau forage à Vostok (Bh7) et deux nouveaux sites (Km200 et Km105, cf chapitre II pour les caractéristiques de surface de ces sites) vont nous permettre de prolonger l'analyse du grossissement aux niveaux des distributions de taille et de la topologie des grains.

L'objectif principal de ce chapitre est d'étudier en détail le grossissement normal des grains dans le névé poreux et la glace polaire, et la microstructure qui en découle, à l'aide des nombreux développements théoriques existant sur ce sujet pour d'autres matériaux. Réciproquement, nous avons voulu montrer que

grâce aux nombreuses et nouvelles données expérimentales de cette étude, le névé et la glace polaire pouvaient être des matériaux exemplaires pour la validation des modèles du grossissement normal et des microstructures qui en découlent.

Cette étude comporte un second objectif, plus directement en relation avec l'ensemble de notre étude du névé qui est de fournir une information synthétique sur la microstructure des grains dans le névé pouvant être introduite dans le modèle de fermeture des pores développé dans le chapitre V.

Ce chapitre s'articulera autour des trois paramètres de la microstructure précédemment cités. L'évolution de la taille moyenne (§ II), sera abordée d'un point de vue expérimental comme une confirmation des résultats déjà existants, et une attention toute particulière sera portée sur la définition du paramètre de taille des grains dans une section 2D. A partir de ces données et de la loi de croissance expérimentale, nous développerons les différents aspects théoriques permettant d'expliquer les observations, et notamment le rôle de la porosité sur la loi de croissance dans le névé poreux. L'étude des distributions de la taille relative et de la topologie des grains (§ III) sera l'occasion de présenter des nouvelles données expérimentales. Ces résultats seront confrontés à des modèles théoriques du grossissement normal (approches statistiques du champ moyen qui prennent en compte la distribution de taille) et à une simulation numérique, afin de montrer que les microstructures expérimentales peuvent s'expliquer uniquement par le phénomène de grossissement normal des grains. Dans cette partie, l'accent sera mis sur la simulation numérique du grossissement normal d'Anderson et al. (1989), qui une fois validée dans le cas particulier du névé (présence de porosités) par les données expérimentales 2D, sera utilisée pour fournir les données 3D nécessaires au modèle de fermeture des pores.

Comme pour l'ensemble de ce travail de thèse, la zone d'étude est limitée au névé et à la glace bulleuse située immédiatement en dessous de la zone de fermeture des pores (profondeur maximum de 200 m). Pour mieux analyser le grossissement des grains dans ce matériau poreux, nous définissons trois zones distinctes dans notre champ d'étude : la zone de névé très poreux (porosité entièrement ouverte et densité relative inférieur à 0.8), la zone de fermeture des pores (comprenant le névé ayant une densité relative supérieure à 0.8) et la glace bulleuse.

II. Evolution de la taille moyenne des cristaux : loi de croissance.

II.1 Introduction et définition de la taille moyenne

De nombreux auteurs ont mesuré l'évolution de la taille moyenne des cristaux dans le névé et la glace en fonction de la profondeur (cf Tab.III.2). La taille des cristaux se mesure à partir du nombre de cristaux présents sur une surface de glace donnée, et le paramètre de taille le plus utilisé en glaciologie est l'aire moyenne (R^2). Cette aire moyenne est calculée à partir de l'aire de 25 % des plus gros grains présents sur la lame (Gow 1969). Cette majoration de l'aire moyenne mesurée s'explique par le fait que statistiquement une section aléatoire ne coupe pratiquement jamais les cristaux suivant leur diamètre maximum. Alley (1986c) suivant le même principe utilise les résultats de la stéréologie (Underwood 1970) pour calculer l'aire moyenne "réelle", correspondant à l'aire moyenne projetée (πR^2 dans le cas de sphères) à partir de l'aire moyenne mesurée. En faisant l'hypothèse très forte d'un matériau composé de grains sphériques de même

rayon, il propose d'utiliser (Fullman 1953) :

$$\bar{A} = \frac{3}{2}\,\bar{A}_{mes} \qquad (III.1)$$

Avec A_{mes} : aire moyenne calculée à partir de tous les grains présents sur la lame.

Si maintenant, au lieu de l'hypothèse de grains sphériques de même rayon, nous supposons (comme dans le chapitre V pour le modèle de fermeture des pores) que les grains ont des formes d'octaèdres tronqués (cuboctaèdres de Kelvin) de même longueur d'arrête, la relation précédente s'écrit (Underwood 1970) :

$$\bar{A} = \frac{6.696}{3.77}\,\bar{A}_{mes} \sim 1.776\,\bar{A}_{mes} \qquad (III.2)$$

L'aire moyenne des grains mesurée à partir d'une section dépend donc de la méthode de mesure et des hypothèses éventuelles sur la géométrie des grains.

En vue d'une comparaison entre les vitesses de grossissement déjà existantes, nous avons adopté le paramètre le plus fréquemment utilisé en glaciologie (Gow 1969). L'analyse d'image fournit A_i (g) (cf chapitre II) pour chacun des grains, la valeur moyenne A est alors calculée à partir de 25 % des plus gros.

Pour montrer l'importance du choix de la méthode de mesure, nous présenterons l'influence sur la vitesse de croissance du pourcentage des grains avec lesquels l'aire moyenne est calculée. Ces résultats seront aussi comparés aux différentes valeurs des aires moyennes calculées à partir des équations III.1 et III.2.

II.2 Résultats expérimentaux

Nous avons déterminé l'évolution de la taille moyenne des grains avec la profondeur pour les trois sites Vostok (Bh7), Km105 et Km200 (cf Fig.III.1). Une étude plus fine de l'influence éventuelle du réseau poreux sur le grossissement sera développée par la suite, en séparant les résultats dans la glace et dans le névé.

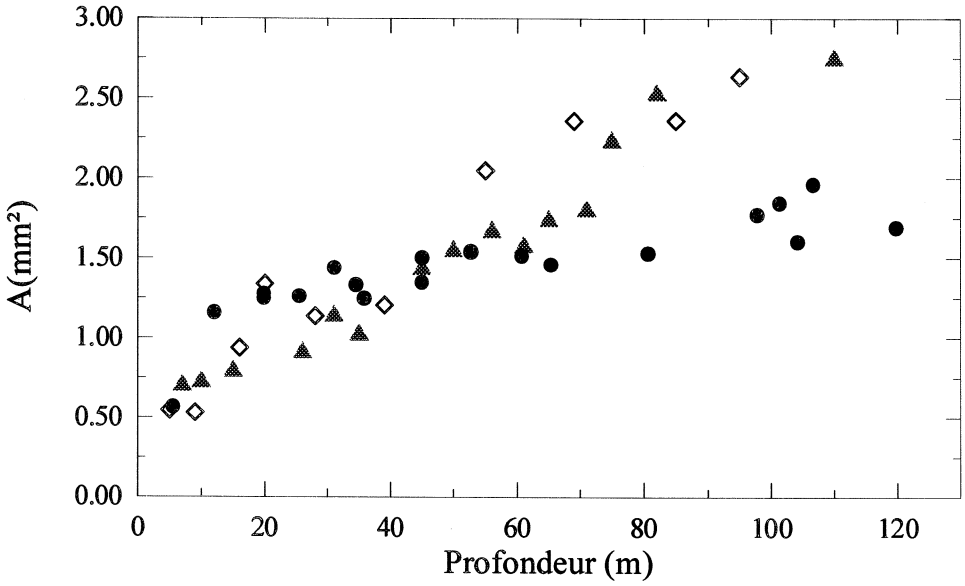
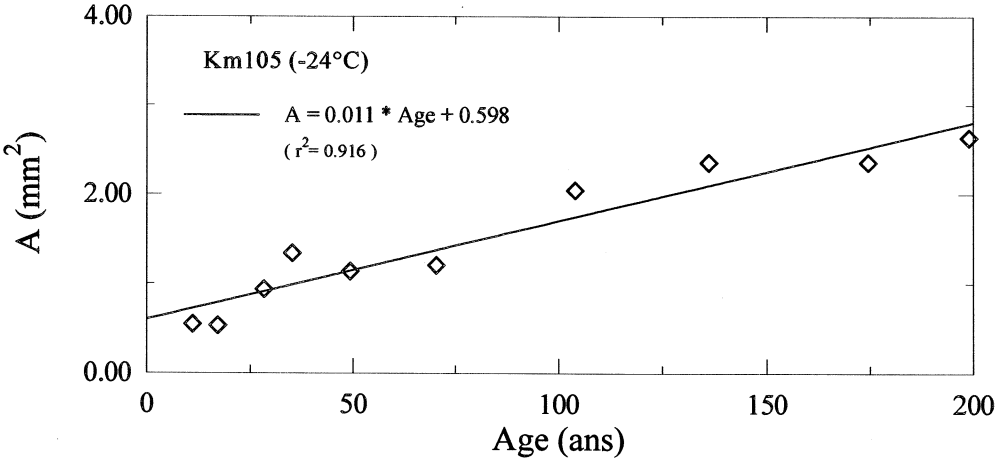


Figure III.1 : *Evolution de la taille moyenne des grains en fonction de la profondeur dans le névé et la glace.* ◇ *Km105 ;* ▲ *Km200 ;* ● *Vostok (Bh7).*

A partir de ces mesures en fonction de la profondeur, il est aisé moyennant la connaissance de l'accumulation (supposée constante en fonction du temps et donnée dans Tab. III.1) et du profil de densité (Chapitre IV) de calculer l'âge en fonction de la profondeur et donc l'évolution de la taille en fonction du temps (cf Fig.III.2).

$$Age(z) = \frac{\int \rho(z)\, dz}{Acc}$$



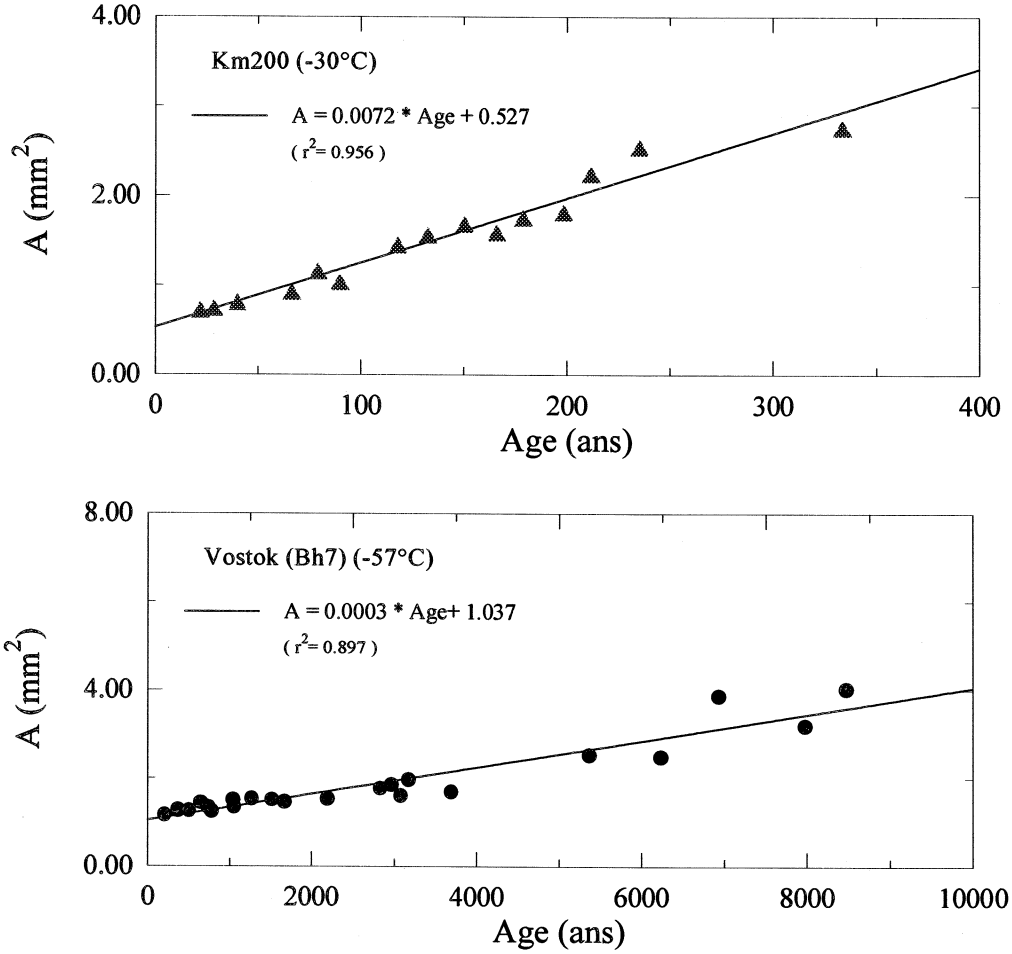


Figure III.2 : *Evolution de la taille moyenne des grains en fonction du temps dans le névé et la glace.*

◇Km105 ; ▲ Km200 ; ● Vostok (Bh7).

Dans la gamme de profondeur étudiée, la croissance de la surface des grains (R^2 ou A) est linéaire en fonction du temps et on peut écrire :

$$\overline{A} = \overline{A_0} + Kt$$

avec K : vitesse de croissance des grains (en mm^2/an).

Les régressions linéaires de la figure III.2 sont effectuées sur toutes les données (glace + névé). Les résultats de la figure III.2, permettent de calculer les vitesses de croissance globale (pente des régressions linéaires) dans le névé et la glace pour les trois sites (cf Tab III.1). Ces vitesses sont visiblement fonction de la température moyenne annuelle à la surface du site.

Site	Km 105	Km 200	Vostok (Bh7)
Température moyenne annuelle (°C)	-24	-30	-57
Vitesse de croissance (10^{-4} mm^2 an $^{-1}$)	**110 ± 27**	**72 ± 9**	**3 ± 0.4**
Surface initiale (A_0) (mm^2)	0.59 ± 0.28	0.52 ± 0.15	1.03 ± 0.15

Tableau III.1 : *Vitesses de croissance et surfaces initiales des grains déterminées à partir de l'évolution de la taille des grains en fonction du temps (Fig. III.2).*

La figure III.3 montre l'influence du choix du paramètre caractérisant la taille moyenne sur la détermination de la vitesse de grossissement. Ainsi, suivant que l'on travaille avec la taille moyenne calculée sur tous les grains, 25% des plus gros ou que l'on utilise les équations III.1 et III.2 (suivant l'hypothèse sur la forme des grains), la vitesse de grossissement à Vostok (Bh7) peut varier d'un facteur 3.

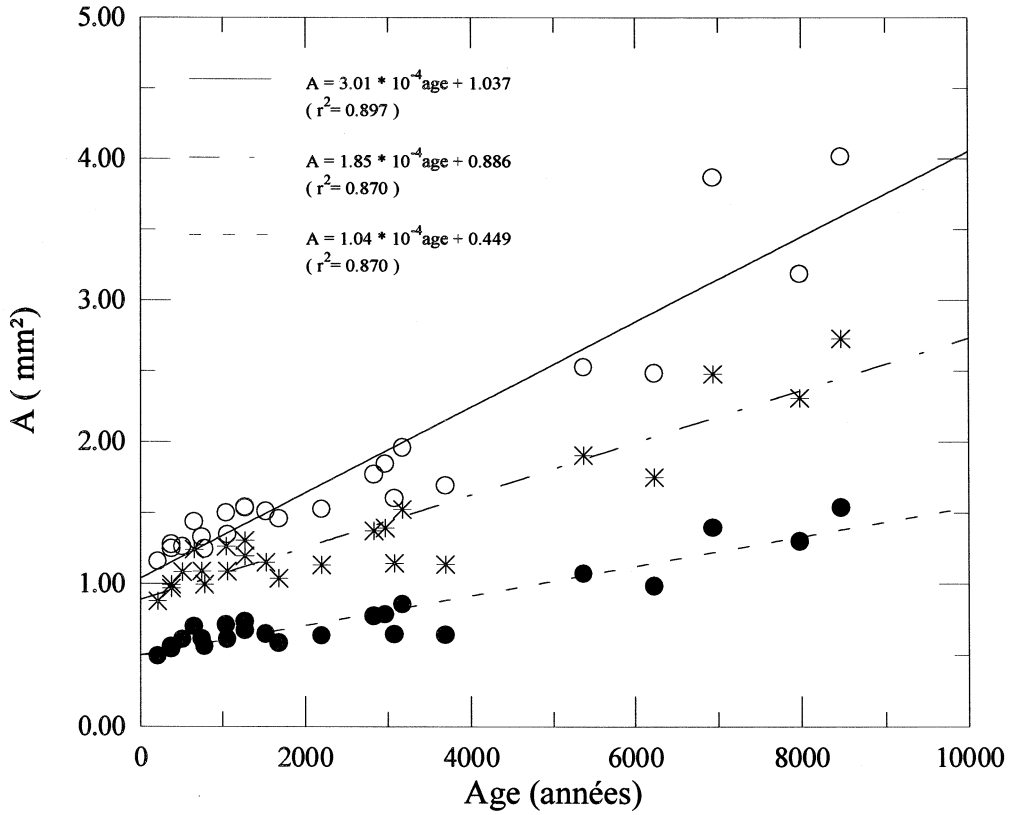


Figure III.3 : *Evolution de la taille des grains en fonction du temps à Bh7 dans le névé et la glace, pour trois paramètres de taille différents :*

○ 25 % des plus gros grains présents sur la section.

● 100 % des grains présents sur la section.

✳ aire moyenne projetée calculée à partir de l'équation III.2.

Cet exemple montre l'importance à accorder à la méthode de mesure, lorsque l'on désire comparer des vitesses de croissance, et éventuellement en déduire des valeurs d'énergie d'activation.

II.3 Vitesse de croissance et énergie d'activation

Les vitesses de croissance ont été déterminées expérimentalement par divers auteurs dans de nombreux sites (cf Tab III.2) couvrant une large gamme de température. Les valeurs de K obtenues pour tous ces sites montrent que le grossissement est un phénomène thermiquement activé (Gow 1969), K(T) est une fonction d'Arrhénius (cf Fig III.4).

Site	Température moyenne annuelle (°C)	Vitesse de croissance (10^{-4} mm^2 an^{-1})	Références
Maudheim *	-17	186	(Schytt 1958)
Wilkes *	-19	137	(Hollin 1961)
Dye 3	-20	138	(Petit et al. 1987)
Site 2 *	-24	99	(Fuchs 1959)
Camp Century *	-25	160	(Gow 1971)
Ridge BC	-27	85	(Alley et Bentley 1988)
Byrd *	-28	120	(Gow 1971)
Site A	-30	78	(Alley et Koci 1988)
Inge Lehman *	-30	70	(Gow 1971)
Southice *	-31	56	(Stephenson 1967)
South Pole *	-51	6	(Gow 1969)
Dôme C	-54	4	(Duval et Lorius 1980)
Vostok	-55.5	3	(Barkov et Lipenkov 1984)

Tableau III.2 : Données bibliographiques sur les vitesses de grossissement des grains dans le névé et la glace en différents sites d'Antarctique et du Groënland. La localisation et les caractéristiques climatiques de la plupart des sites sont dans l'annexe A. (* : données provenant des travaux de Gow (1969 et 1975)).

La pente du diagramme ln (K) en fonction de 1000/T permet d'obtenir la valeur de l'énergie d'activation. En reportant les valeurs de K pour nos trois sites, nous trouvons une énergie d'activation apparente de 49.6 kJ/mole. Cette valeur est en parfait accord avec celles des études précédentes : 48.6 kJ/mole (Gow 1969), 44.5 kJ/mole (Gow 1975), 52 kJ/mole (Duval 1985), et 42.4 kJ./mole pour la compilation de données de (Patterson 1994). En prenant l'ensemble des données rassemblées dans la figure III.4 (cette étude Tab III.1 et les résultats précédents regroupés Tab.III.2), la valeur de l'énergie d'activation apparente est de 50.5 kJ/mole.

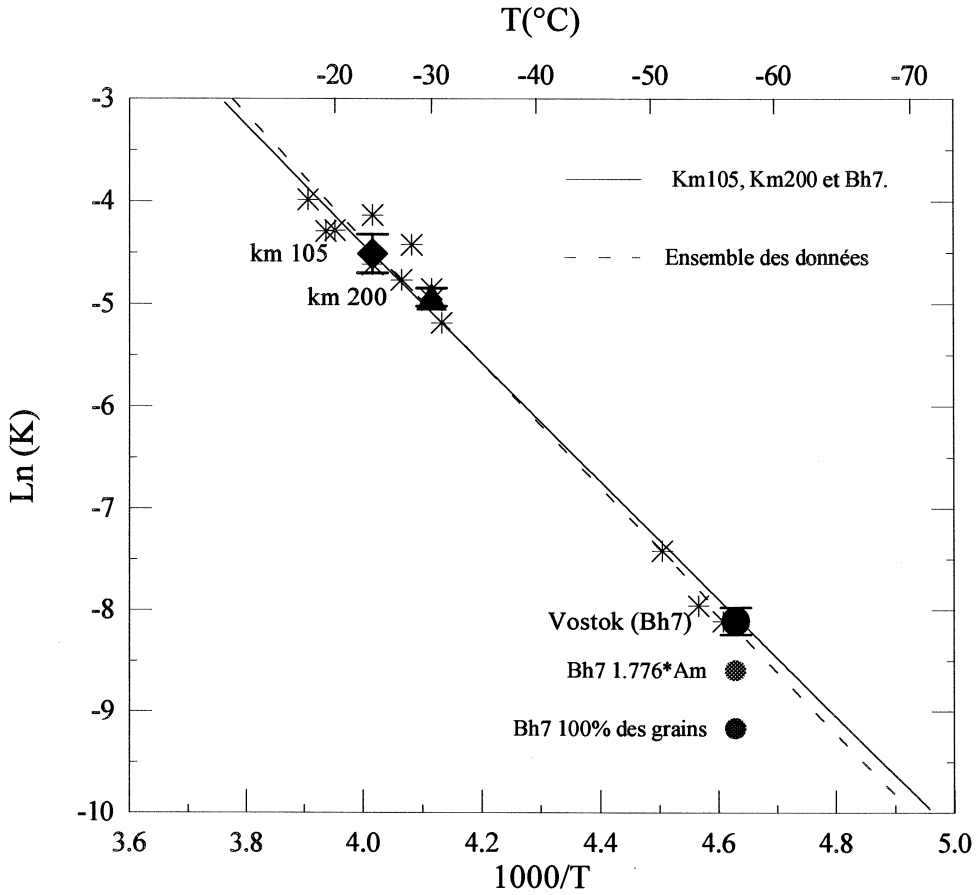


Figure III.4 : *Vitesse de croissance des cristaux (ln K) en fonction de l'inverse de la température moyenne annuelle de surface de différents sites.*

Sur le diagramme III.4 sont aussi portées les diverses valeurs de K trouvées pour Vostok en fonction du paramètre de taille choisi d'après la figure III.3. Nous avons recalculé l'énergie d'activation apparente à partir des données sur nos trois sites, en changeant le paramètre de taille. Pour une surface moyenne calculée suivant les différentes méthodes proposées précédemment (cf § II.1), l'énergie d'activation apparente est de 50.9 kJ/mole. Il n'y a pas de différences significatives par rapport à la valeur précédente. L'influence du choix du paramètre de taille est très importante pour les valeurs absolues des vitesses de croissance (facteur 3), mais elle est négligeable pour le calcul de l'énergie d'activation apparente du grossissement (droites parallèlles sur le diagramme ln K en fonction de 1/T).

Les liens entre l'énergie d'activation apparente (déterminée à partir des profils de taille des grains) et les phénomènes physiques à l'origine de la croissance des grains sont très difficiles à établir. Les relations possibles seront discutées au cours du paragraphe suivant sur la loi de croissance théorique.

II.4 Loi de croissance théorique

La plupart des théories décrivant la croissance des grains proviennent des études sur les métaux denses. L'application de ces théories a été étendue aux milieux granulaires poreux (céramiques, métallurgie des

poudres) ; elles ont été complétées pour prendre en compte les effets des porosités et des bulles présentes lors de la densification du matériau. Le névé peut être considéré comme une céramique poreuse, et les résultats expérimentaux sur la croissance des grains et la densification (cf chapitre IV) nous laissent penser qu'il est possible d'appliquer aux grains de glace les théories de la croissance des grains développées dans le milieu des céramiques et de la métallurgie des poudres.

Concernant la loi de croissance dans la glace bulleuse et la partie profonde du névé, nous rappellerons l'origine théorique de la loi observée expérimentalement en R^2 linéaire avec le temps ; ainsi que ses possibles modifications dues à la présence d'inclusions (pores, bulles). A partir de ces résultats, classiquement utilisés pour modéliser le grossissement des grains dans la glace des calottes polaires, nous étudierons la loi de croissance observée dans le névé poreux. Nous essayerons notamment d'analyser l'interaction entre l'évolution rapide de la surface de contact intergranulaire (densification) et le grossissement des grains.

II.4.1 Loi de croissance parabolique : le cas général.

Le grossissement des grains est associé à une diminution de la surface totale des joints de grains par unité de volume (diminution de l'énergie associée aux joints). Cette diminution d'énergie de joint de grain fournit la force motrice du grossissement. Il est convenu dans cette approche que l'on néglige l'énergie volumique stockée par déformation du grain (élastique ou viscoplastique pour la glace). Dans la zone de névé et de glace bulleuse étudiée, les énergies de déformation restent faibles et peuvent être négligées devant les énergies des interfaces (Duval et al. 1983 ; Pimienta 1987). Les phénomènes de recristallisation dynamique pourront donc être négligés.

Dans ces conditions, la cinétique de la croissance des cristaux est limitée par la vitesse de déplacement des joints de grains (V).

$$V = M\,P$$

Avec M : mobilité intrinsèque du joint de grain.
P : Force motrice.

➜ Dans les métaux ou les céramiques pures, la mobilité intrinsèque est liée à la diffusion des molécules à travers le joint de grain. Cette diffusion est un phénomène thermiquement activé, à l'origine des variations de type Arrhenius de la vitesse de croissance des grains.

Dans le cas de la glace ou du névé, le manque de données sur la localisation des impuretés, ainsi que sur la mobilité intrinsèque du joint rendent difficiles toutes les interprétations de l'énergie d'activation apparente (~ 50 kJ/mole) en terme de mécanismes physiques. On peut seulement comparer cette valeur à l'énergie d'activation d'auto-diffusion dans la glace 60 kJ/mole. Il est alors possible d'avoir une énergie d'activation apparente plus faible si la mobilité du joint est associé à la diffusion intergranulaire.

➜ Il existe de nombreuses théories pour déterminer l'expression de la force motrice pour un matériau pur. Nous retiendrons la forme la plus simple de Burke et Turnbull (1957). Burke et Turnbull supposent que l'énergie de surface du joint est liée à son rayon de courbure et que le joint migre vers son centre de

courbure pour réduire son aire et donc son énergie. P est alors proportionnel à la courbure du joint :

$$P = \frac{2\gamma}{r}$$

Avec γ : énergie du joint de grain.
r : rayon de courbure en faisant l'hypothèse que la courbure est assimilable à une portion de sphère

Burke et Turnbull font alors trois hypothèses:
+ r est proportionnel au rayon du grain (R).
+ V est proportionnel à dR/dt.
+ γ est identique pour tous les joints de grains et est indépendant de la taille du grain et du temps.

Et ils arrivent à la relation :

$$\frac{dR}{dt} = \frac{K}{R}$$

d'où après intégration :

$$R^2 = R_0^2 + Kt$$

On retrouve bien, même avec le plus simple des modèles décrivant la force motrice, la loi de croissance expérimentalement observée dans le névé et la glace en R^2 (ou A) linéaire avec le temps.

II.4.2 Effet des bulles d'air : la transition névé-glace bulleuse.

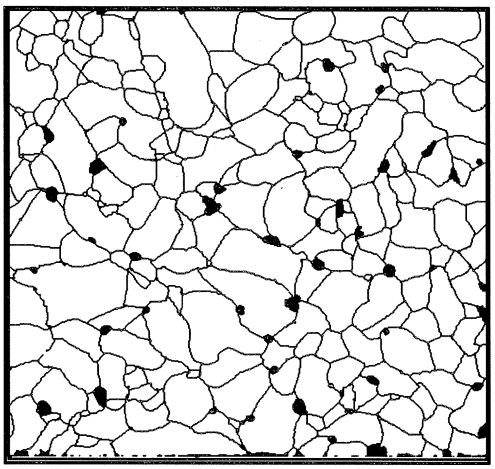
Les effets des microparticules et des impuretés dissoutes sur la croissance des cristaux de glace décrits par Gow et Williamson (1976) et Duval et Lorius (1980), ont été discutés et modélisés par Alley et al. (1986a et b). Les "inclusions" de matière extrinsèque sont considérées comme des points de freinage ou de blocage de la migration du joint de grain. Si la force motrice de la migration du joint n'est pas suffisante pour arracher le joint à l'emprise de l'inclusion, alors la vitesse du joint est gouvernée par la vitesse de déplacement de l'inclusion (régime de vitesse lente). Dans le cas contraire, le joint franchit l'inclusion, mais sa vitesse est affectée par la dépense d'énergie (régime de forte vitesse). Globalement, l'influence des "inclusions" peut-être assimilée à une modification de la mobilité du joint de grain. Une étude théorique des interactions entre le mouvement du joint de grain et les microparticules ou impuretés dissoutes a été réalisée par Cahn (1962). Contrairement à la glace, la loi de croissance simple précédemment décrite est souvent mal vérifiée expérimentalement pour les métaux ou les céramiques (l'exposant de r pouvant varier de 2 à 4). Le rôle des impuretés est alors prépondérant pour expliquer les lois de croissance observées.

Dans le cas particulier de la glace polaire, Alley et al. (1986a et b) propose un régime de basse vitesse pour les impuretés dissoutes et un régime de forte vitesse pour les microparticules et les bulles. Cependant,

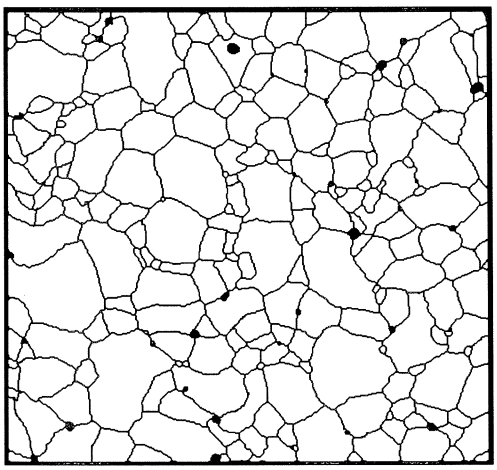
il arrive à la conclusion que la vitesse de croissance des grains est réduite par l'action des impuretés dissoutes, mais que cela ne remet pas en cause le caractère linéaire de la loi de croissance avec le temps. D'autre part, les bulles ne réduisent la vitesse de croissance des grains dans la glace que d'un facteur de l'ordre de 10 %.

Ces résultats issus de l'étude de la glace polaire bulleuse, ne concernent à priori le névé qu'au niveau de la zone de fermeture des pores. Nos résultats expérimentaux dans cette zone (et même au-delà pour Bh7) confirment les conclusions théoriques précédentes de Alley et al. (1986b) : la loi de croissance théorique linéaire avec le temps ne semble pas affectée par la présence des bulles. Compte-tenu de la variabilité naturelle et de la précision des mesures, la différence de vitesse de 10 % n'est pas mesurable expérimentalement.

Cependant, l'observation des sections réalisées dans la glace de Bh7 en dessous du close-off (Fig.III.5) ne confirme pas l'hypothèse d'une séparation entre les bulles et le joint de grain dès la fin du close-off.



Profondeur : 161 m



Profondeur : 224 m

Figure III.5 : *Images binaires de la structure d'une section de Bh7 à 161 m et 224 m (cf chapitre II). Localisation des bulles après grossissement des grains.*

D'après ces documents, et contrairement à Byrd (Gow 1968 ; Gow et Williamson 1976), il semblerait qu'à Vostok la majorité (~90%) des bulles migrent avec le joint de grain au moins jusqu'à 224 m. Par conséquent, cette zone à Vostok correspondrait à un régime de vitesse lente où la vitesse de croissance serait imposée par la mobilité des bulles. La forte pression de vapeur de la glace peut expliquer une mobilité très importante des bulles qui n'entraverait alors que faiblement la migration du joint. La différence de comportement entre Byrd et Vostok (Bh7) est sans doute liée à la différence de température ; la vitesse de croissance très lente à Vostok permettrait aux bulles de se déplacer en suivant la migration du joint.

Cependant, les phénomènes régissant l'interaction entre la migration du joint de grain et les bulles sont complexes (Kingery et François 1965 ; Nichols 1966 ; Brooks 1969 ; Hsueh et al. 1982), et aucune conclusion satisfaisante quant à l'origine de cette différence de comportement des bulles entre Vostok et Byrd n'a pu être tirée.

Cette étape du grossissement des grains n'affecte que l'extrémité la plus profonde du névé, et pratiquement nous nous limiterons aux considérations qualitatives précédentes, ainsi qu'aux résultats expérimentaux permettant d'avoir la forme de la loi de croissance et les vitesses de grossissement dans la glace.

II.4.3 Influence du réseau poreux : le névé.

Pour le névé, il n'est plus possible d'assimiler les pores à des inclusions d'une seconde phase dans un réseau de glace. Il faut au contraire, considérer un réseau poreux interconnecté dont le volume diminue et la structure évolue avec le temps (densification).

Expérimentalement (cf Fig.III.4), la loi de croissance des grains dans le névé poreux semble identique à celle observée dans la glace. La valeur de la vitesse de grossissement obtenue dans le névé très poreux : $2.8*10^{-4}$ $mm^2 a^{-1}$ (densités relatives de 0.5 à 0.8 correspondant à une augmentation de la surface de 25%) à Vostok est très proche de celle mesurée précédemment pour l'ensemble des données (cf Tab III.1). Cependant, la faible gamme de temps (compte-tenu des températures caractéristiques) pendant laquelle s'effectue le grossissement, nous oblige à être prudent sur la forme effective de la loi de croissance. La forme la plus probable reste une loi de croissance en R^2 linéaire avec le temps, identique à celle démontrée dans le cas des matériaux denses.

Ces résultats sont en parfait accord avec la confrontation des travaux de Gow sur le grossissement dans le névé (Gow 1969 et 1971) et ceux de Duval et Lorius (1980) dans la glace qui proposent la même forme de loi expérimentale ($R^2= R_0^2+Kt$) et des vitesses de croissance en fonction de la température similaires dans les deux domaines.

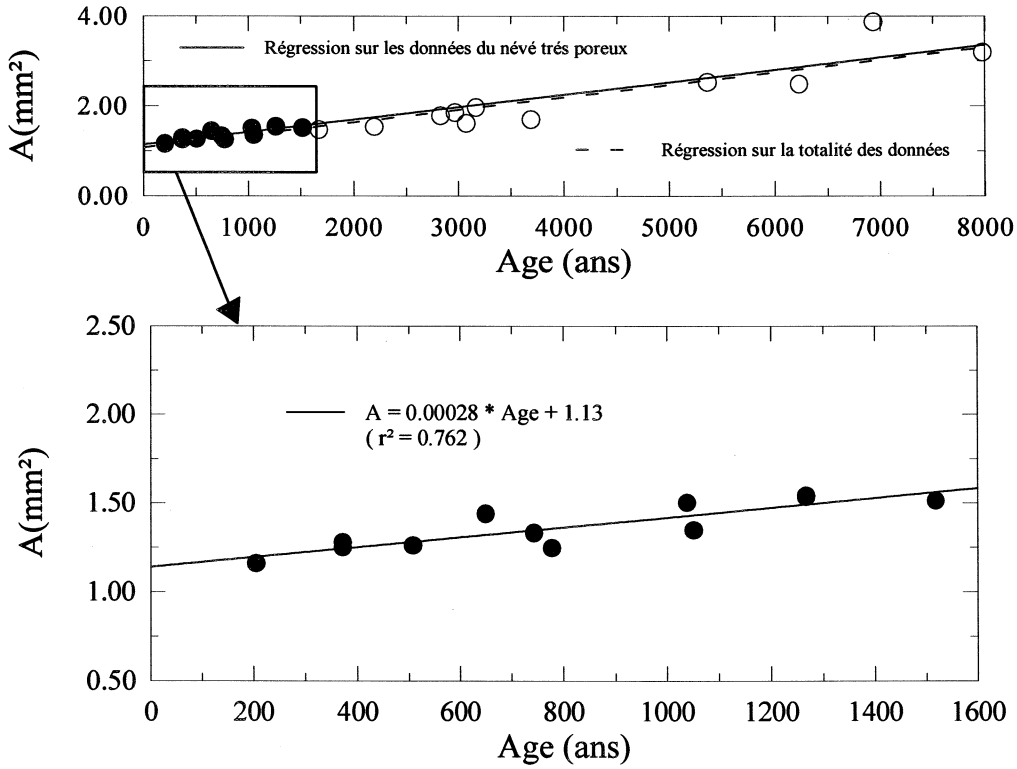


Figure III.6 : *Evolution de la surface moyenne des grains en fonction du temps. Comparaison entre le névé très poreux (● densité relative inférieur à 0.8) et la glace (○).*

Les études théoriques sur la cinétique du grossissement des grains dans les matériaux très poreux

(existence d'un réseau continu de porosité) sont rares, et elles s'appliquent difficilement au cas particulier du névé où la densification modifie à chaque instant l'étendue de la surface moyenne de contact entre les grains.

Le processus du grossissement des grains généralement admis dans les milieux très poreux (Greskovich et Lay 1972 ; Lange 1989) est constitué de deux étapes : la première étape de formation des zones de contact et de redistribution de la matière par diffusion gazeuse ou volumique permettant de modifier la morphologie du système pour arriver à une situation énergétiquement favorable au déplacement du joint de grain (Fig.III.7 a et b), et une seconde étape de grossissement classique par mouvement du joint de grain vers le centre de la courbure (Fig.III.7 c et d). La situation favorable énergétiquement signifie que la migration du joint de grain peut s'effectuer sans entraîner une augmentation de sa surface.

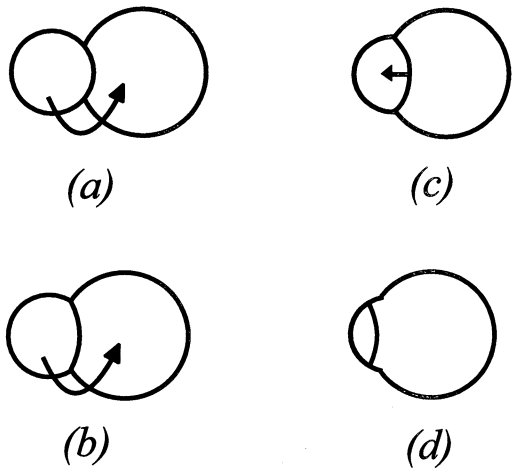


Figure III.7 : *Représentation schématique des différentes étapes du grossissement des grains dans un milieu très poreux.*

Dans le cas particulier du névé, la forte pression de vapeur de la glace permet une redistribution rapide de la matière, à laquelle il faut ajouter l'effet de la densification qui modifie aussi la morphologie des contacts par déformation plastique (Chapitre IV) pour arriver très rapidement à la situation (c) de la figure III.7. Pour le névé, la première étape ne limite donc pas la cinétique du grossissement des grains (Alley et al. 1986b).

A l'aide de simples considérations géométriques, nous avons essayé de retrouver la loi de croissance des grains dans le névé à partir de la cinétique limitante liée à la migration du joint. La logique du raisonnement consiste à déterminer l'évolution du rayon moyen des grains supposés sphériques, à partir de la vitesse de migration des joints de grains. Contrairement au cas des matériaux denses cette relation n'est pas directe car la surface de contact entre les grains augmente du fait de la densification.

Considérons en 2D le joint de grain formé par le contact de deux sphères (Fig III.8), la vitesse de migration de ce joint est liée à la force motrice du grossissement : le rayon de courbure du joint. Le rayon de courbure du joint est imposé par les forces s'exerçant sur ses extrémités, qui sont fonction des énergies d'interfaces (γ). Quelle que soit la longueur (l) du joint les forces appliquées aux extrémités sont identiques,

en assimilant le joint à un matériau rigide sa courbure résultante (r) sera proportionnelle à sa longueur (Fig III.8). On peut donc considérer en première approximation, que la vitesse de migration (dx/dt) est inversement proportionnelle à la longueur du joint :

$$\frac{dx}{dt} \propto \frac{1}{r} \propto \frac{1}{l}$$

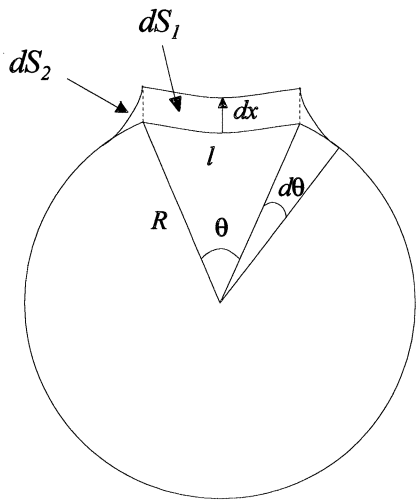


Figure III.8 : *Représentation schématique de la migration du joint et de l'effet de sa longueur sur son rayon de courbure.*

Dans le cas du matériau dense, la longueur du joint est fixée par la longueur des côtés des grains, l ne dépend alors que de R, la taille du grain. Le déplacement x du joint s'effectue sur tout le périmètre du grain, il provoque donc un accroissement de R proportionnel : $dR/dt \propto dx/dt$. On retrouve alors le principe de base de la loi de croissance précédente : $dR/dt \propto 1/R$.

Pour le matériau poreux, la longueur du joint est fixée par la longueur des interfaces grain-grain, donc par la densification du matériau (les effets de grossissement des grains sur l'évolution de cette interface sont négligeables). Soit β, le pourcentage de la surface du grain en contact avec un autre grain, si on ramène β à la surface de chaque grain, on a :

$$\beta = \frac{\theta}{2\pi}$$

Géométriquement à partir de la Fig III.8, on peut estimer la longueur l à partir du rayon moyen du grain (R) et de l'angle θ :

$$l = R\,\theta = R\,2\pi\,\beta$$

Pendant un temps dt, le joint de grain migre et parcourt une distance dx, produisant un accroissement de la surface moyenne du grain de dS_1 (Fig.III.8) :

$$dS_1 = \theta\ R\ dx = 2\pi\ \beta\ R\ dx$$

Pendant ce même instant dt, le névé se densifie et la surface en contact augmente de $d\beta$ induisant une augmentation de la surface moyenne de 2 dS_2. En première approximation, la surface dS_2 peut se calculer à partir de l'aire du triangle de coté dx et R $d\theta$:

$$dS_2 = \frac{1}{2}\ R\ d\theta\ dx = \pi\ R\ d\beta\ dx$$

La surface totale balayée par le joint de grain pendant dt s'écrit :

$$dS = dS_1 + 2dS_2 = 2\pi\ R\ dx\ \beta \left(1 + \frac{1}{\beta}\frac{d\beta}{dt}\right)$$

Remarque : Le pourcentage de la surface en contact peut se calculer indépendamment à partir des surfaces spécifiques S_v (g-p) et S_v (g-g) en fonction du temps (cf chapitre II), et on obtient bien un terme du second ordre en ($1/\beta\ d\beta/dt$) négligeable devant 1. Ce terme reste inférieur à 10^{-3} même pour les sites à forte accumulation pour lesquels les variations de β sont identiques mais sur une gamme de temps beaucoup plus petite.

Ce grossissement local au niveau des contacts grain-grain est à répartir sur toute la surface du grain pour calculer l'accroissement du rayon moyen (dR) des sphères après dt :

$$dS = 2\pi\ R\ dR$$

En regroupant les deux équations précédentes, en négligeant le terme du second ordre, et en divisant par dt pour se ramener à une vitesse de grossissement des grains (dR/dt) fonction de la vitesse du déplacement des joints de grains (dx/dt), on obtient :

$$R\ \frac{dR}{dt} = R\ \beta\ \frac{dx}{dt}$$

Or, nous avons montré que la vitesse de migration du joint était proportionnelle à $1/(R\beta)$, donc :

$$R\ \frac{dR}{dt} = K'$$

Nous retrouvons en intégrant la relation précédente une loi de croissance dans le névé en R^2 linéaire avec le temps. Ce résultat est cohérent avec les variations expérimentales observées de la surface moyenne des grains en fonction du temps.

De plus, pour vérifier la condition à la limite au niveau de la transition névé-glace, la constante K' qui représente la vitesse de grossissement dans le névé ($R^2=R^2_0+K't$) doit être égale à la vitesse de grossissement dans la glace : K' = K. Nous confortons là aussi l'hypothèse (faite d'après les observations expérimentales), d'une vitesse de grossissement identique dans le névé et la glace.

II.4.4 Taille initiale des grains : la transition neige-névé.

La taille initiale des grains dans le névé est obtenue après grossissement des grains dans la neige. Cette étape initiale du grossissement sous l'action du fort gradient thermique qui règne dans les couches superficielles de neige a été décrite et modélisée par Colbeck (1983). Les mécanismes de grossissement par évaporation-condensation invoqués sont totalement différents de ceux régissant la croissance par migration des joints de grains dans le névé et la glace. Les vitesses de croissance sont beaucoup plus importantes que dans le névé isotherme. La fluctuation des paramètres climatiques de surface ne permet pas d'utiliser facilement les modèles de grossissement des grains dans la neige pour fournir une taille moyenne initiale utilisable dans les modèles de croissance dans le névé. Nous considérerons la taille initiale des grains comme étant la taille moyenne extrapolée à t = 0 à partir des profils expérimentaux de taille des grains et suivant la loi de croissance théorique ($R^2 = R^2_0 + Kt$).

II.5 Conclusion

L'étude de l'évolution de la taille moyenne des grains dans le névé pour trois nouveaux sites a permis de reprendre brièvement les principaux mécanismes physiques à l'origine du grossissement des grains, et de les confronter aux résultats expérimentaux. Pour les trois sites, le caractère linéaire avec le temps de la loi de croissance est confirmé, ainsi que la continuité de cette loi entre le névé et la glace. Nous avons montré l'effet très important du choix du paramètre de taille sur la vitesse de grossissement. Par contre, l'énergie d'activation apparente (49.6 kJ/mole pour la régression à partir des trois sites de cette étude) n'est pas sensible au choix du paramètre de taille, à condition d'utiliser le même pour tous les sites étudiés (ce qui n'a pas forcément été respecté dans toutes les études précédentes).

Ce paragraphe a été l'occasion de faire le point sur les facteurs spécifiques au névé pouvant altérer les lois de croissances classiques utilisées pour les métaux ou les céramiques denses : influence des bulles à la transition névé-glace, du réseau poreux avant la fermeture des pores. Nous avons montré à l'aide de simples considérations géométriques comment la loi de croissance expérimentale dans le névé pouvait être identique à celle observée dans la glace.

En relation avec l'ensemble de notre étude du névé, ce travail a permis de fournir des arguments expérimentaux et théoriques justifiant l'utilisation dans le modèle de fermeture des pores (chapitre V) d'une loi de croissance des grains (surfaces dans une section 2D) linéaire avec le temps :

$$\bar{A} = \bar{A}_0 + Kt$$

III. Distribution de la taille et topologie des grains dans le névé et la glace

III.1 Introduction

Concernant l'évolution de la taille moyenne, nous avons montré que la glace bulleuse comme le névé poreux ont des comportements similaires à ceux décrits par les modélisations classiques de la cinétique du grossissement normal dans les matériaux denses (cf § II). Nous allons dans le second volet de cette étude du grossissement, montrer que la microstructure (distribution de la taille et topologie des grains) observée dans le névé (ou la glace) résulte uniquement du processus de grossissement normal des grains. Pour atteindre cet objectif, nous allons nous appuyer sur des données expérimentales nouvelles caractéristiques de la microstructure du névé. Nous comparerons ensuite ces données aux résultats des modèles décrivant les effets du grossissement normal sur la distribution relative des grains (approches statistiques du champ moyen), et sur la topologie (simulation numérique du grossissement normal).

De plus, nous aimerions mettre en avant, par l'intermédiaire de ces quelques résultats expérimentaux, l'important potentiel de données que constitue le névé (et la glace) pour la validation des modèles théoriques ou des simulations numériques d'évolution de la microstructure lors du grossissement normal.

Le paragraphe III.2 va permettre de présenter les résultats expérimentaux 2D concernant la distribution de la taille relative, ainsi que leur évolution en fonction de la densité relative et du site étudié. A partir de ces résultats sur le névé, nous essayerons d'établir des liens avec les théories classiques du grossissement faisant intervenir les notions de distribution de taille, en particulier les théories du champ moyen. Les résultats théoriques permettront de représenter de façon synthétique la distribution de la taille des grains dans le névé et son évolution éventuelle avec la densité, ce qui rendra son incorporation plus facile dans le modèle de fermeture des pores. Au niveau glaciologique, les données seront utilisées pour établir des comparaisons entre les sites.

Dans une seconde partie (§ III.3), les données expérimentales concernant le nombre de faces des grains sur une section ainsi que la distribution de la taille relative des grains du névé seront confrontées aux résultats 2D d'une simulation numérique du grossissement des grains dans les matériaux denses développée par Anderson et al. (1989). La validation 2D de la simulation d'Anderson et al. est indispensable pour le modèle de fermeture des pores dans le névé qui utilise certains résultats 3D de cette simulation pour décrire la taille et la morphologie des grains (distribution de la taille, nombre d'arrêtes en fonction de la taille relative, géométrie du grain moyen).

III.2 Distribution de la taille relative des grains

III.2.1 Distributions expérimentales en fonction de la densité relative

Afin de faciliter ultérieurement (§ III.3), la comparaison des résultats expérimentaux avec la simulation d'Anderson et al. (1989), le paramètre de taille 2D choisi est le rayon issu de l'aire du grain supposée circulaire présent dans la section :

$$R(g_i) = \sqrt{\frac{A(g_i)}{\pi}}$$

La mesure brute revient à déterminer $A(g_i)$ grâce à l'analyse d'image sur chacun des grains constituant la section (la méthode est décrite dans le chapitre II). La taille relative correspond à R normé par la valeur moyenne R_{moy}.

Pour les trois sites étudiés par analyse d'image, nous avons tracé les histogrammes représentant la distribution des tailles relatives à différentes profondeurs (cf Fig.III.9a et Fig.III.9b pour Vostok, Fig.III.10 pour Km200 et Fig.III.11 pour Km105).

La qualité des histogrammes est fonction du nombre de grains les composant, qui est visiblement trop petit pour certaines profondeurs (une mosaïque par niveau environ 300 grains); mais qui est satisfaisant pour la majorité des niveaux représentés par deux ou trois champs (500 à 700 grains). D'autre part, comme nous travaillons à champ constant, le nombre de grains diminue avec la profondeur des échantillons.

Globalement, toutes les distributions obtenues pour le névé et la glace présentent une position du maximum légèrement inférieure à la taille moyenne ($R/R_{moy} = 1$) et une queue plus étalée vers les gros grains jusqu'environ 2.5 fois la taille moyenne. Les fréquences augmentent très rapidement pour les classes des petits grains, puis décroissent beaucoup plus lentement pour les grains de tailles supérieures à la moyenne. Les formes de distributions observées dans le névé et la glace sont très proches de celles décrites pour les matériaux denses (Beck 1954 ; Pande 1987). D'autre part, il ne semble pas avoir d'évolutions importantes de la forme de la distribution en fonction de la profondeur. Cependant la définition des histogrammes sur certains niveaux pourrait être améliorée (augmentation du nombre de classes) afin d'effectuer une étude plus fine des variations de la distribution de la taille relative des grains en fonction de la densité relative.

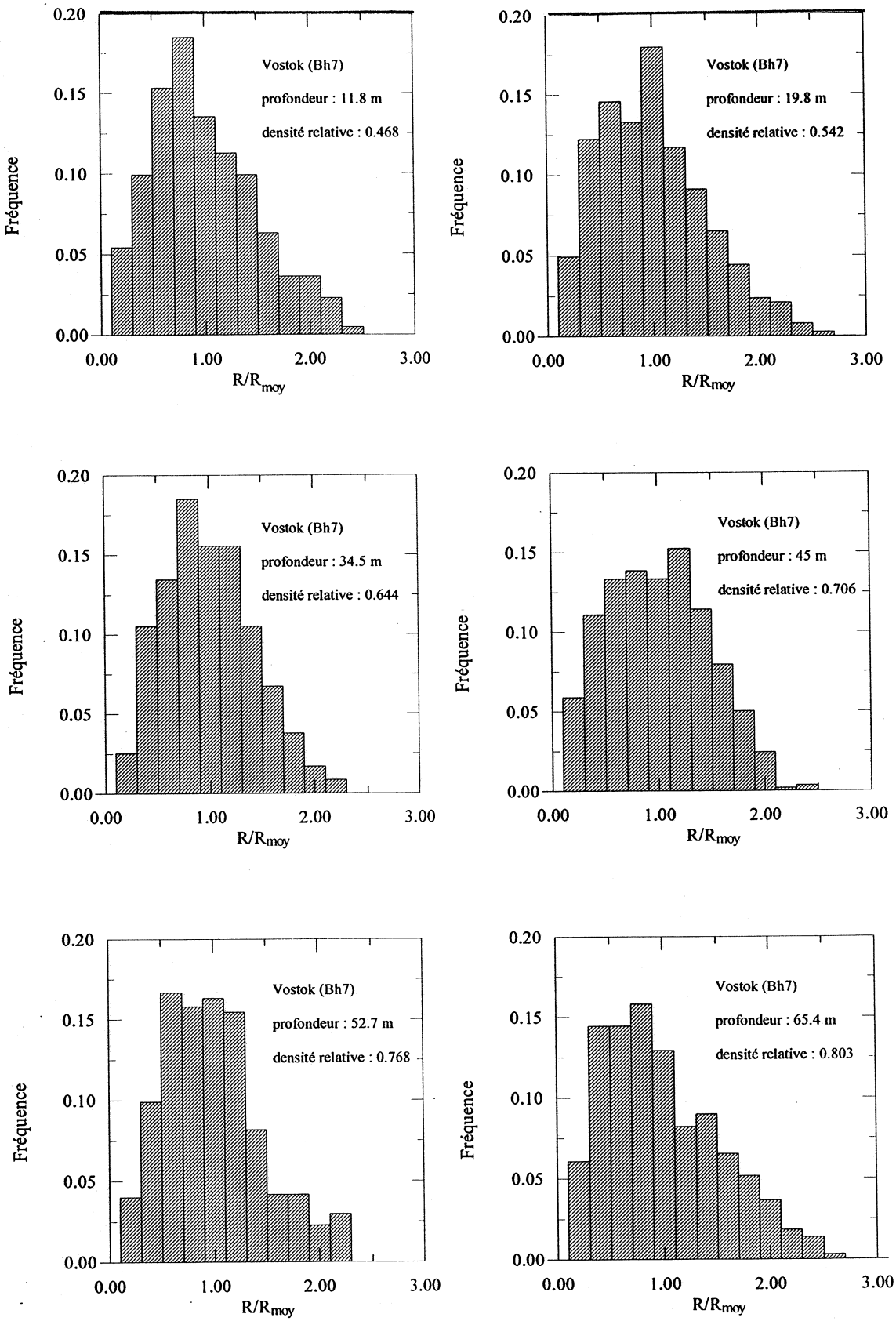


Figure III.9 a : *Distributions des tailles relatives des grains dans le névé de Vostok (Bh7) pour différentes densités relatives (entre 0.4 et 0.8).*

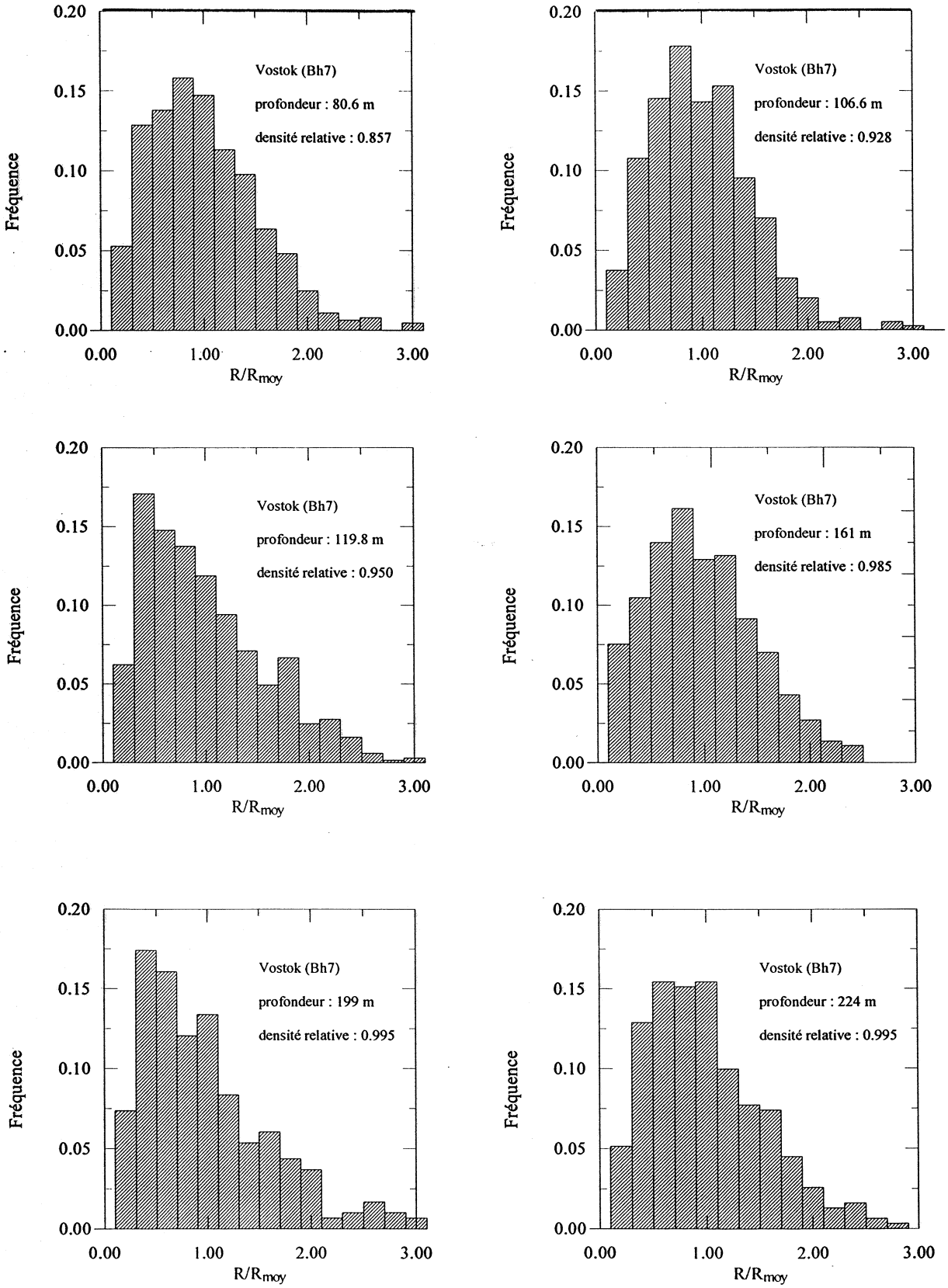


Figure III.9 b : *Distributions des tailles relatives des grains dans le névé de Vostok (Bh7) pour différentes densités relatives (entre 0.8 et 1).*

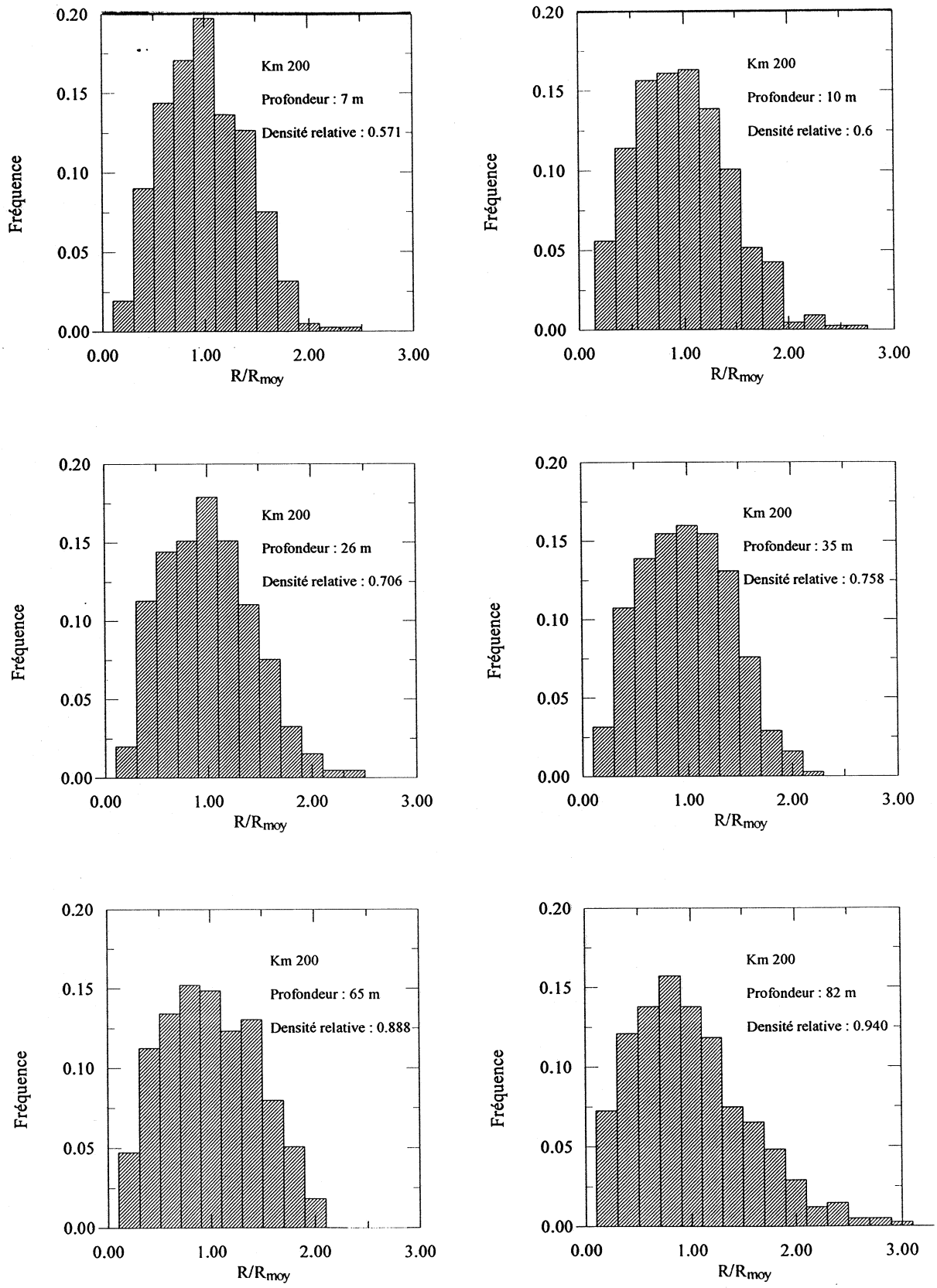


Figure III.10 : *Distributions des tailles relatives des grains dans le névé de Km200 pour différentes densités relatives (entre 0.5 et 1).*

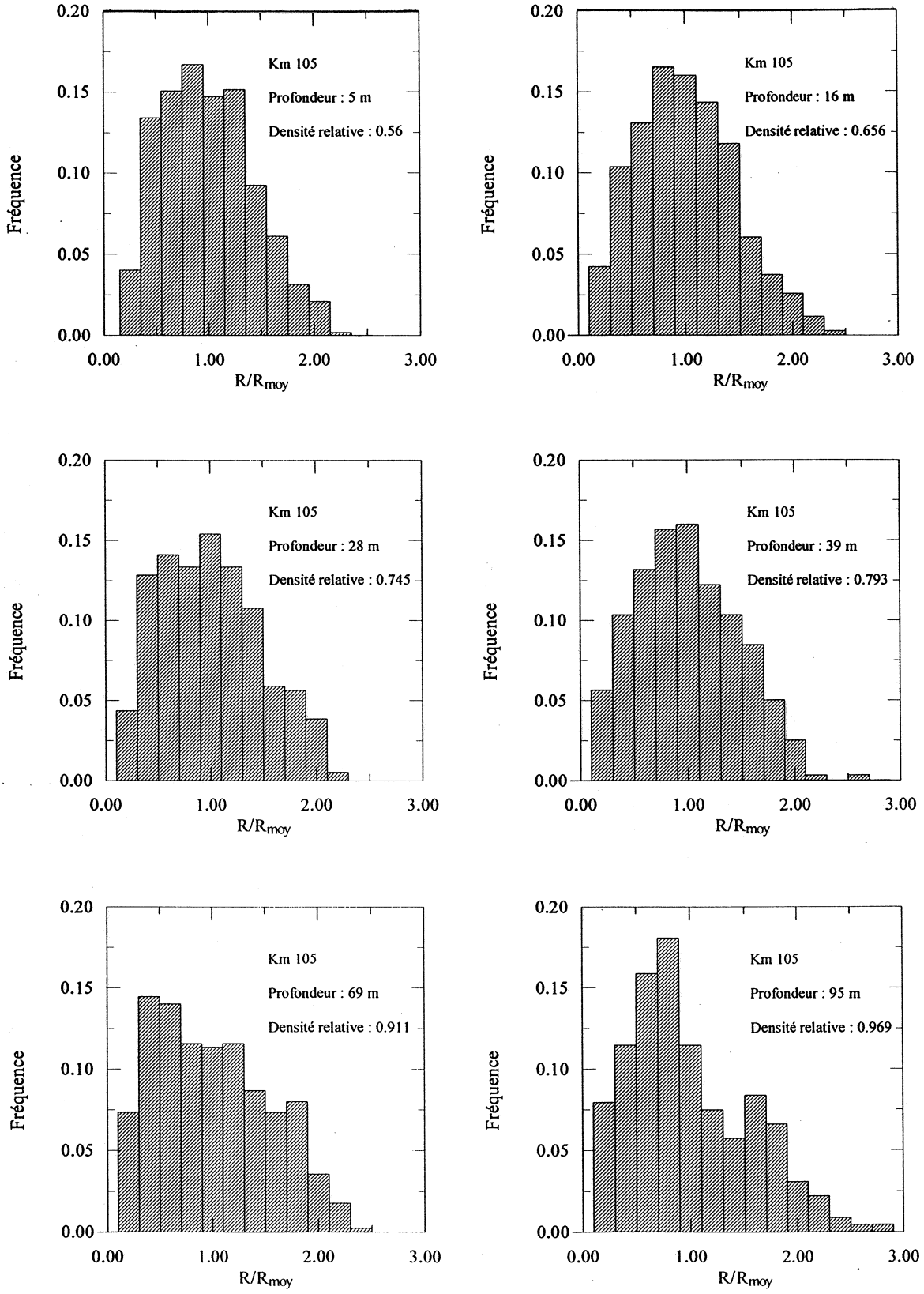


Figure III.11 : *Distributions des tailles relatives des grains dans le névé de Km105 pour différentes densités relatives (entre 0.5 et 1).*

III.2.2 Distributions expérimentales et distributions théoriques

L'objectif de ce paragraphe est de déterminer quelle distribution théorique représente le mieux la distribution expérimentale, afin d'aller plus loin dans l'interprétation des données brutes. En travaillant sur des fonctions continues, il sera plus facile de caractériser les variations systématiques de la forme des distributions en fonction de la profondeur ou des sites étudiés.

Cette analyse doit donc permettre premièrement de comparer nos données avec les modèles existants, et deuxièmement de représenter synthétiquement les distributions de la taille des grains pour les comparer plus finement ou les inclure dans les modèles.

a) Rappels théoriques :

Parmi les nombreuses théories du grossissement normal, nous avons pris le parti de ne décrire brièvement que les théories du champ moyen faisant intervenir la distribution de la taille comme le facteur prépondérant du grossissement des grains. L'approche statistique du champ moyen considère le changement de taille d'un grain donné, noyé dans un milieu qui représente le comportement moyen de l'ensemble des grains. Durant le grossissement normal, il y a simultanément une augmentation de la taille moyenne des grains et une diminution du nombre de grains présent dans le système. Ceci peut se traduire en terme d'évolution de la distribution de la taille des grains f (R, t). Hunderi et Ryum (1980) propose une classification des différentes approches possibles concernant l'étude du grossissement des grains à travers l'analyse de la fonction de distribution. Formellement, le grossissement normal des grains peut être vu comme un mouvement individuel des grains dans l'espace (R-t). Par analogie avec les phénomènes de transport de la matière, le flux j des grains dans cet espace (R-t) peut être causé par :

+ un processus similaire à la diffusion, engendrant un mouvement des grains de taille supérieure à R_{moy} vers une taille plus importante lié à un "gradient de concentration" df/dR. Les bases physiques d'un tel processus ne sont pas clairement établies.

+ un processus lié à l'action d'une force motrice (réduction du rayon de courbure du joint) induisant une vitesse de grossissement v = dR/dt.

Ces deux considérations permettent d'écrire le flux global des grains, dans l'espace (R-t) :

$$j = -D\frac{\partial f}{\partial R} + fv$$

La variation temporelle de la fonction de distribution s'écrit alors :

$$\frac{\partial f}{\partial t} = -\frac{\partial j}{\partial R} = \frac{\partial}{\partial R}\left(D\frac{\partial f}{\partial R}\right) - \frac{\partial}{\partial R}(fv)$$

Feltham (1957) et Hillert (1965) considèrent que le terme de vitesse lié à la diminution des surfaces des

joints de grains est prépondérant. Ils suppriment donc le terme de "diffusion" de l'équation précédente. Pour obtenir l'évolution de la taille moyenne en fonction du temps, deux approches sont possibles :

+ soit la forme de la fonction de distribution f (R, t) est fixée à priori à partir des résultats expérimentaux. C'est la démarche de Feltham, qui considère une distribution de R/R_{moy} de forme log-normale et invariante avec le temps :

$$F(x) = \frac{1}{x\sqrt{2\pi\sigma^2}} \exp\left(\frac{-(\ln x - x_0)^2}{2\sigma^2}\right) \qquad Avec \quad x = \frac{R}{\bar{R}}$$

A partir de cette distribution, Feltham calcule une vitesse de grossissement, et il retrouve une cinétique parabolique de la croissance des grains (ou une évolution de R^2 linéaire avec le temps).

+ soit c'est la vitesse de décalage des grains sur la fonction de distribution en fonction de R qui est fixée à priori, à partir du mécanisme physique à l'origine du grossissement. C'est le choix de Hillert qui se donne une vitesse ayant la forme suivante :

$$v = \alpha M \gamma \left(\frac{1}{R_{crit}} - \frac{1}{R}\right)$$

Il retrouve lui aussi une cinétique parabolique de la croissance, ainsi que la forme de la distribution de la taille des grains correspondant à ces hypothèses qui s'écrit en 2D :

$$H(x) = 4e^2 \frac{2x}{(2-x)^4} \exp\left(-\frac{4}{(2-x)}\right)$$

Louat (1974) suit une démarche inverse aux deux auteurs précédents, en argumentant que le mouvement du joint est un processus aléatoire, il privilégie le terme de diffusion dans l'équation globale de l'évolution de f (R, t). La forme simplifiée (le terme en dR/dt est négligé) de cette équation lui permet de déterminer la fonction de distribution f (R, t) solution de cette équation différentielle. Cette fonction de distribution identique pour les domaines 2D et 3D peut se mettre sous la forme :

$$F(x) = 2\alpha x \exp(-\alpha x^2)$$

Parmi les trois fonctions de distributions précédentes représentent les distributions théoriques généralement utilisées pour décrire la distribution des tailles des grains dans les matériaux denses, nous allons essayer de trouver la plus adaptée au cas particulier du névé poreux et de la glace.

b) Distributions théoriques optimisées :

Sur un exemple de distribution expérimentale, nous avons testé trois distributions théoriques possibles (cf Fig.III.12) : la distribution log-normale (deux paramètres), la distribution de Weibull (deux paramètres) et la distribution d'Hillert. Les équations des distributions log-normale et Hillert ont été données précédemment. La distribution de Weibull englobe le cas particulier des distributions de Louat (un paramètre), et elle s'écrit :

$$W(x) = \alpha\beta x^{\alpha-1}\exp(-\beta x^{\alpha})$$

$$\textit{Louat} \sim \textit{Weibull} \quad \textit{avec} \quad \alpha = 2$$

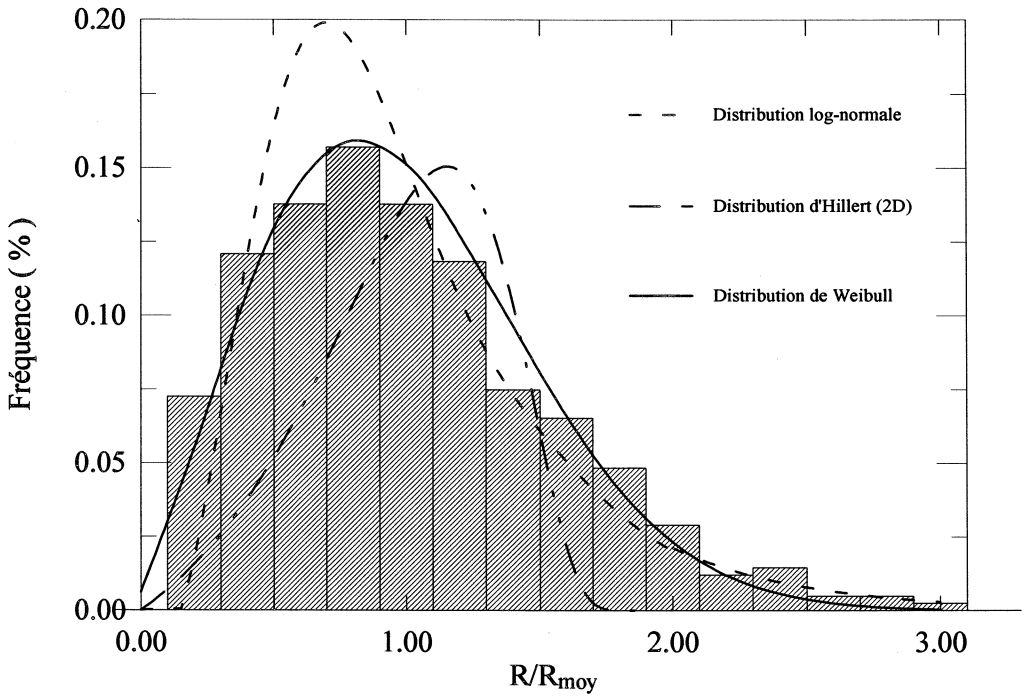


Figure III.12 : Exemple de distribution expérimentale de la taille relative (Km200 ; 82 m) et les distributions théoriques ajustées (- - - - log-normale ; - - - - Hillert ; —— Weibull).

Le nombre de données expérimentales ne permet pas de faire suffisamment de classes pour pouvoir réaliser des tests rigoureux du χ^2. Pour évaluer la qualité de l'ajustement de la distribution expérimentale par les différentes distributions théoriques, nous calculerons simplement la valeur d'un indice de "représentativité" basé sur la somme des différences relatives pour toutes les classes comportant plus de 10 éléments :

$$\zeta = \sum \frac{|x_i^{obs} - x_i^{théo}|}{x_i^{théo}}$$

Cet indice nous permettra de comparer la qualité des ajustements pour les différentes distributions théoriques. Le tableau suivant (Tab.III.3) présente les valeurs des paramètres optimisés et l'indice de représentativité de chacune des distributions théoriques pour les données de la figure III.12.

Distribution théorique	Paramètre 1(x_0 ou α)	Paramètre 2 (σ ou β)	ζ
log-normale	-0.13	0.51	4.8
Weibull	2.11	1.11	1.32
Hillert	✔	✔	6.26

Tableau III.3 : *Exemple de comparaison entre les distributions théoriques et la distribution expérimentale de la taille relative pour un échantillon de Km200 (cf Fig.III.12).*

L'ensemble des distributions expérimentales (en partie présenté dans le §III.2.1) a été analysé de façon similaire à cet exemple, et les valeurs optimisées des paramètres des lois log-normales et Weibull ont été calculées. Les variations de ces paramètres en fonction de la densité relative et du site ont été représentées sur les figures III.13 et III.15 a et b. Ces paramètres présentent une variabilité assez importante, et montrent une légère évolution systématique (au moins pour α, x_0 et σ). Le calcul d'une valeur moyenne n'a alors un sens que sur une zone restreinte de densité pour laquelle les paramètres n'évoluent pas de façon significative. Pour la glace bulleuse en dessous de la zone de fermeture des pores (densité relative supérieure à 0.9), les valeurs moyennes de ces paramètres pour chacun des sites se trouvent dans le tableau III.4. Pour la zone du névé au niveau de la fermeture des pores (densité relative supérieur à 0.8) pour les trois sites réunis la moyenne est reprise dans le tableau III.5.

Après ces remarques concernant les tendances générales, nous avons regardé l'ajustement des différentes lois théoriques :

➜ La mauvaise adéquation entre la fonction de distribution d'Hillert et les données expérimentales du névé se retrouve pour tous les histogrammes analysés. Cette distribution théorique ne représente pas correctement la distribution de la taille des grains (2D) dans le névé ou la glace. Cette observation confirme des conclusion précédentes concernant les résultats expérimentaux d'autres matériaux (Anderson et al. 1985; Pande 1987).

➜ La distribution de Weibull représente particulièrement bien la forme des histogrammes expérimentaux, et cela aussi bien dans le névé que dans la glace. Cependant, le paramètre α optimisé de la distribution de weibull diminue en fonction de la densité relative depuis environ 3 pour le névé très poreux jusqu'à atteindre la valeur de 2 à partir de la fermeture des pores (cf Fig.III.14b). Malgré la variabilité du paramètre α, la décroissance est significative, et la pente est identique sur les névés des trois sites étudiés. Pour α égal

à 2, la fonction de weibull devient une distribution théorique de Louat à part entière. La distribution de la taille des grains dans la glace bulleuse confirme bien la distribution théorique proposée par Louat pour les matériaux denses. Le paramètre de la distribution de Louat est donné par le second paramètre de la loi de weibull (β). β n'évolue pas de façon significative avec la densité relative (cf Fig.III.14b), et on peut calculer une valeur moyenne pour tout le névé d'environ 1.11 ± 0.01. Cette valeur moyenne est la même dans la zone spécifique de la glace bulleuse où α est proche de 2.

La variation entre 3 et 2 du paramètre α pour une valeur constante de β (égale à 1.11) est traduit en terme de fonction de distribution sur la figure III.13 pour le névé de km 200.

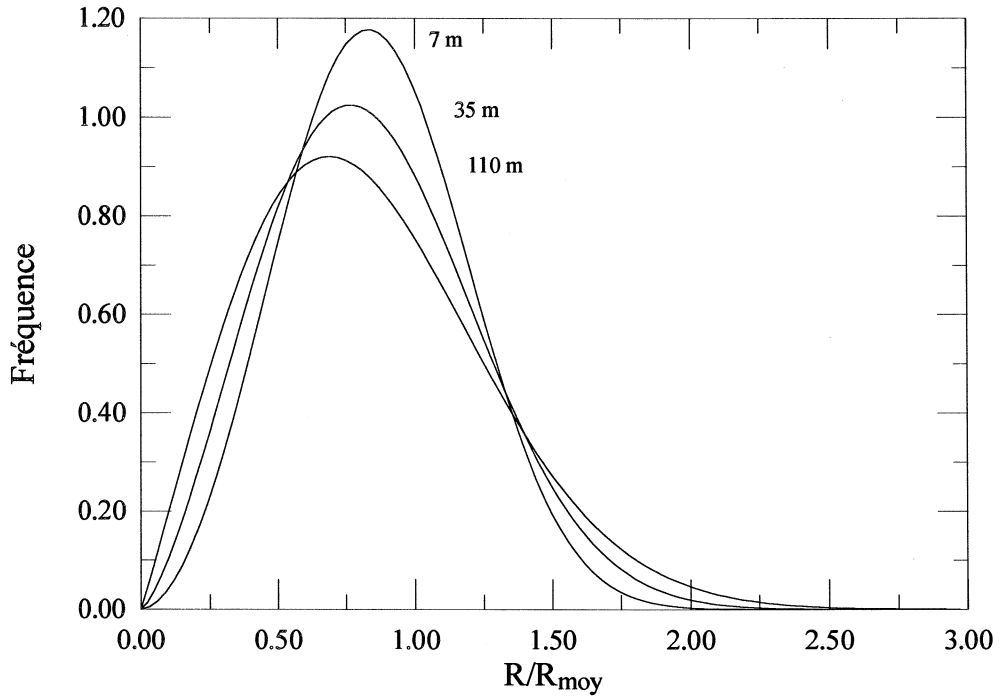


Figure III.13 : *Evolution de la fonction de distribution théorique de weibull entre 7 m et 110m à Km 200 correspondant à une variation de α de 3 à 2, et β constante égale à 1.11.*

La figure III.13 présente un encadrement des variations possibles de la forme de la distribution en fonction de la profondeur. Cependant, la variabilité importante des valeurs de α (Fig.III.14b) ne doit pas être négligée et les distributions n'évoluent pas continûment de la distribution représentée à 7 m jusqu'à celle de 110m. Cette évolution évidente des distributions théoriques ajustées de Weibull est à tempérer par l'évolution réelle des histogrammes (Fig.III.10).

Dans le cas de Km200, la zone de fermeture (densité relative inférieure à 0.8) commence à environ 70m, et les faibles différences des distributions observées dans cette zone restreinte (Fig.III.13) ne signifient plus grand chose au regard de la variabilité du paramètre α.

➜ La distribution log-normale représente, elle aussi de façon satisfaisante les histogrammes théoriques, cependant la valeur du coefficient de représentativité ζ est systématiquement plus élevée qu'avec la

distribution de Weibull. Dans le cas de la distribution log-normale, ce sont les deux paramètres de la loi qui évoluent avec la densité relative jusqu'à atteindre un niveau moyen constant pour les échantillons de glace bulleuse (cf Fig III.14a et les valeurs moyennes des paramètres dans Tab.III.4). La variabilité des données dans cette zone est plus importante, car elle est liée à la qualité des histogrammes qui diminuent avec la profondeur (travail à champ constant).

En suivant les indications générales données par l'évolution de ces paramètres (en négligeant leurs variabilités très importantes) pour toute la gamme de profondeur étudiée, la largeur de la distribution log-normale augmenterait avec la densité relative, et la valeur moyenne diminuerait légèrement. Les effets de la densité relative observés sur la distribution de Weibull se retrouvent ainsi avec la loi log-normale.

c) Conclusion :

En restant prudent au regard de la qualité des histogrammes (nombre d'objets parfois restreints), nous pouvons conclure que la distribution de Weibull est la meilleure représentation des données expérimentales dans le névé et la glace. L'hypothèse d'une distribution log-normale de la taille relative des grains ne peut toute fois pas être complètement écartée. Pande (1987) a montré que ces deux distributions pouvaient être ajustées simultanément de façon satisfaisante sur les histogrammes des tailles relatives. Par contre la distribution 2D d'Hillert ne s'accorde pas du tout avec nos résultats expérimentaux que ce soit dans le névé poreux ou la glace.

La confirmation de l'évolution de la distribution de la taille relative des grains dans le névé poreux, et son interprétation théorique notamment au niveau de la construction du modèle de Louat, nécessiterait une meilleure définition des histogrammes (plus de grains) et une étude de l'influence des surfaces libres sur la distribution de la taille des grains. Qualitativement, il nous semble que dans l'hypothèse où le grossissement est entièrement dominé par le côté statistique dans le cas du matériau dense (théorie de Louat), cette statistique peut être perturbée par l'augmentation avec le temps de la surface participant au grossissement. La distribution déduite pour ce nouvel état pseudo-stationnaire pourrait alors être différente de celle proposée par Louat, et évoluée en fonction du temps ou de la densité relative.

Pour le névé dans la zone de fermeture des pores (densité relative supérieur à 0.8) et pour la glace bulleuse (densité relative supérieur à 0.9), la loi de weibull associée aux données est très proche de la distribution théorique de Louat avec un paramètre β de 1.10. Compte-tenu de la variabilité des paramètres des lois ajustées, on peut considérer que dans ces zones restreintes de densité relative, la distribution de la taille relative des grains n'évoluent pas significativement en fonction de la profondeur (ou la densité relative).

III.2.3 Distributions expérimentales en fonction du site

Visuellement à partir des histogrammes bruts (Fig.II.9 à II.11), il ne semble pas exister des différences systématiques suivant les sites de provenance des névés étudiés.

Il est cependant possible de comparer plus finement, les distributions théoriques obtenues au paragraphe précédent, à travers les valeurs des paramètres optimisés de ces lois (cf Fig III.14a et b).

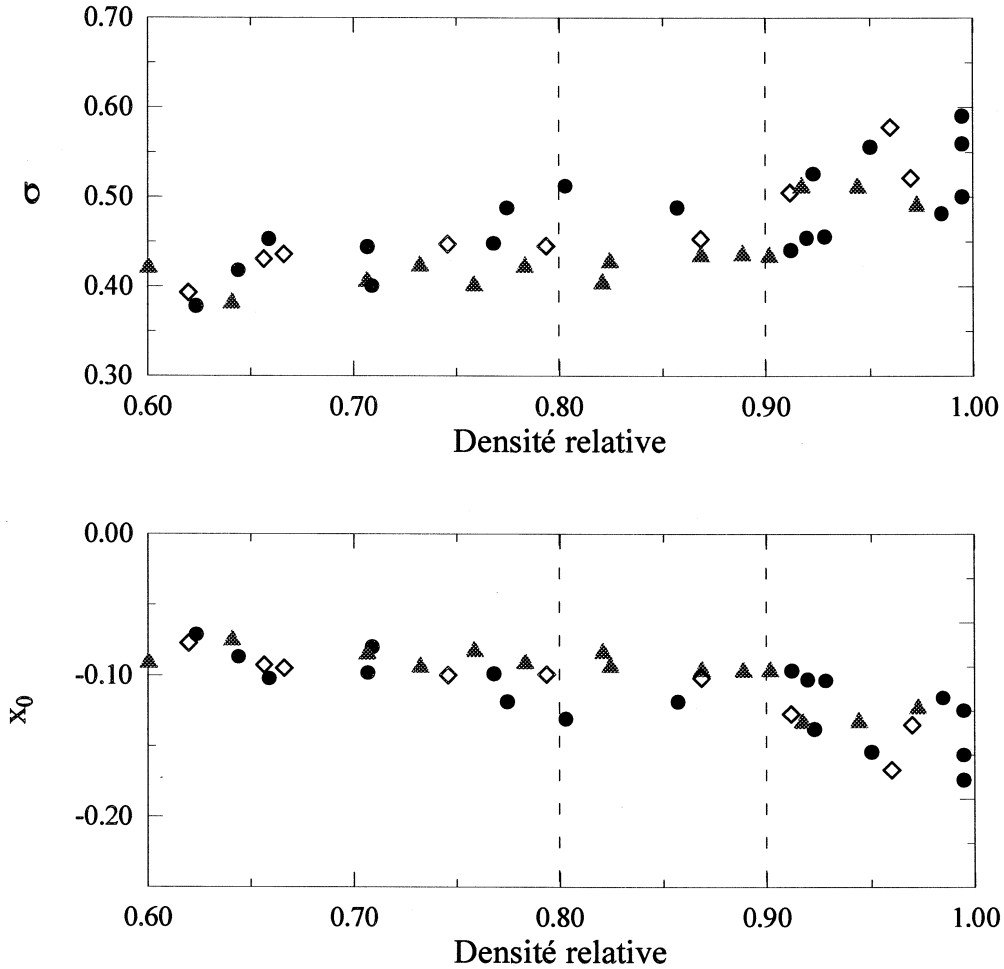
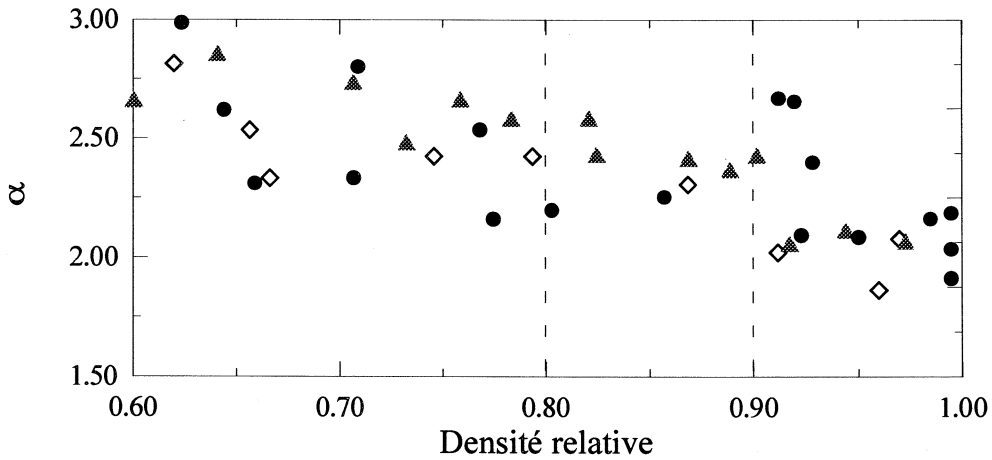


Figure III.14a : *Evolution des paramètres σ et x_0 des lois log-normale ajustées aux données des trois sites :* ◇ *Km105 ;* ▲ *Km200 ;* ● *Vostok (Bh7).*



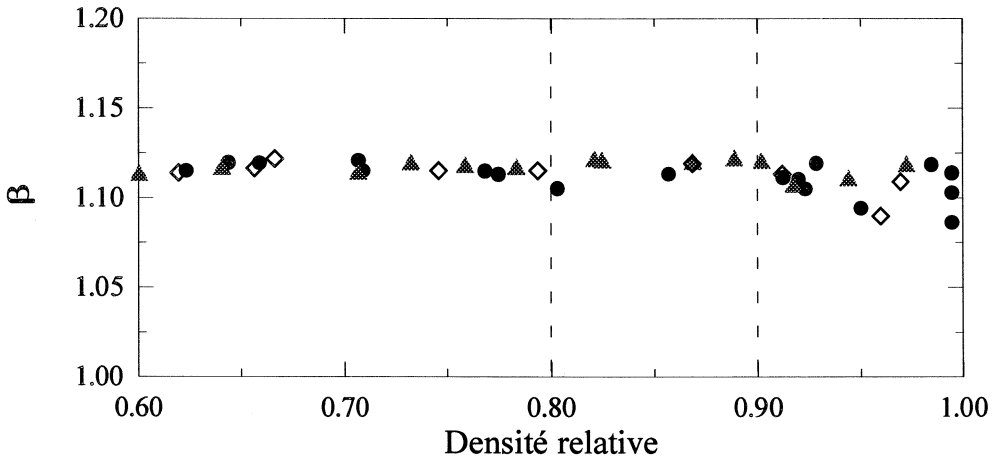


Figure III.14 b : *Evolution des paramètres α et β des lois de Weibull ajustées aux données des trois sites : ◇ Km105 ; ▲ Km200 ; ● Vostok (Bh7).*

Compte-tenu de la variabilité inhérente à la qualité des histogrammes, les paramètres des lois ajustées évoluent de la même façon en fonction de la densité relative pour les trois sites étudiés. On retrouve sur ces trois sites, la même évolution significative des paramètres avec la densité relative.

Pour les zones restreintes de la fermeture des pores ou de la glace bulleuse, nous reprenons les conclusions du paragraphe précédent faisant état de distributions constantes en fonction de la densité relative, et nous calculons les valeurs moyennes et les écarts-types des paramètres des distributions optimisées en fonction du site d'origine pour la zone de la glace bulleuse (Tab.III.4).

Site	Distribution théorique	Paramètre 1(x_0 ou α)	Paramètre 2 (σ ouβ)
Vostok (Bh7)	log-normale	- 0.14	0.52
	Weibull	2.12	1.10
Km200	log-normale	- 0.13	0.49
	Weibull	2.16	1.11
Km105	log-normale	- 0.14	0.53
	Weibull	1.98	1.10
3 sites (14 pts)	**log-normale**	**- 0.13 ± 0.04**	**0.52 ± 0.08**
	Weibull	**2.1 ± 0.2**	**1.10 ± 0.01**

Tableau III.4 : *Valeurs moyennes des paramètres optimisés des lois de distributions théoriques en fonction des différents sites pour les échantillons de densité relative supérieure à 0.9.*

Il n'apparaît pas de différences significatives entre les trois sites au niveau des valeurs des paramètres du tableau III.4. Pour la glace bulleuse, on retrouve sur les trois sites une distribution de Weibull moyenne

correspondant bien à une distribution théorique de Louat (cf paragraphe précédent) avec un paramètre β égal à 1.1.

Pour le névé dans la zone de fermeture des pores, les conclusions sont similaires et les paramètres de la distribution moyenne se trouvent dans le tableau III.5.

En conclusion, que ce soit au niveau des histogrammes bruts ou des distributions théoriques ajustées, la distribution de la taille relative semble indépendante du site d'origine des échantillons, donc de la température à laquelle s'effectue le grossissement. La taille moyenne augmente environ 30 fois plus vite (rapport des vitesses de croissance cf § II) à Km105 qu'à Vostok, et cependant la distribution de la taille relative reste identique dans les deux sites.

D'autre part, il ressort que dans les différentes zones du névé précédemment définies, il est possible de représenter les résultats des trois sites par une seule distribution théorique moyenne.

III.3 Résultats expérimentaux et simulation numérique 3D du grossissement normal des grains

III.3.1 Introduction et description de la simulation numérique utilisée

L'évolution de la structure d'un polycristal dépend de la structure du réseau des joints de grain, de l'orientation cristallographique des grains et des mécanismes microscopiques produisant le mouvement des joints de grains. Une solution analytique globale de ce problème n'est pas possible, par contre la simulation numérique peut incorporer un grand nombre de contraintes et fournir des informations sur l'évolution générale de la microstructure.

L'objectif de l'utilisation de la simulation numérique 3D du grossissement normal réalisée par Anderson et al. (1989) est de fournir une description réaliste et synthétique de la microstructure 3D des grains dans le névé. Cette description est entre autre, indispensable à la modélisation de la fermeture des pores (chapitre V). La première étape de cette étude consiste à justifier l'utilisation de cette simulation développée pour les matériaux denses dans le cas particulier du névé poreux. Cette validation va être réalisée par comparaison entre les microstructures 2D simulées et celles obtenues expérimentalement.

En premier lieu, nous allons décrire brièvement les bases du modèle d'Anderson et al. (1989) qui consiste à simuler numériquement l'évolution de la microstructure 3D lié au grossissement normal des grains dans un matériau dense. C'est le perfectionnement d'un précédent modèle 2D (Anderson et al. 1984; Srolovitz et al. 1984a et 1984b). Le principe général est de partir d'une description initiale discrète de la structure 3D du matériau, d'introduire aléatoirement une perturbation de l'orientation d'un des éléments et de faire évoluer le matériau en réaction à cette perturbation en suivant des règles préalablement fixées.

➜ Microstructure initiale :

La microstructure initiale du polycrystal est reprise sur un réseau cubique 3D, et l'orientation cristallographique correspondante est affectée à chaque élément de volume. L'énergie de chacun des éléments de volume est calculée à partir de l'orientation de l'élément considéré et de ceux de ces voisins. Globalement, les sites positionnés au niveau d'un joint de grain ont une énergie totale positive, et ceux situés

suffisamment à l'intérieur d'un grain ont une énergie nulle (pas d'éléments voisins ayant une orientation différente de l'élément considéré).

➜ Evolution du système :

A partir de cette situation initiale, il faut calculer l'évolution du système, i.e la cinétique de la migration des joints de grain, lorsque le matériau est soumis par exemple à une énergie thermique (kT). Ceci est simulé à l'aide d'une méthode de Monte-Carlo permettant de sélectionner au hasard un élément de volume et de lui modifier aléatoirement son orientation cristallographique. L'énergie du système est alors recalculée en prennant en compte la nouvelle orientation du site. Si le changement induit une diminution ou une stabilité de l'énergie totale du système ($\Delta E \leq 0$), la modification d'orientation est systématiquement acceptée, sinon elle est acceptée avec une probabilité en $\exp(-\Delta E/kT)$ liée à l'énergie d'activation thermique kT. A basse température, seul le premier cas permet une réorientation, qui est alors effective seulement au niveau des sites formant le joint. Cette réorientation locale se traduit par une migration du joint de grain vers son centre de courbure (cf schéma de principe pour une structure 2D dans Anderson et al. 1984 et Srolovitz et al. 1984a), et donc par une évolution globale de la microstructure par grossissement des grains.

III.3.2 Validation de la simulation du grossissement normal d'Anderson et al. par les données du névé

Afin d'effectuer des comparaisons valables entre la simulation et les données expérimentales provenant de la glace et du névé poreux, nous avons analysé les sections des névés de Vostok, Km105 et Km200 en utilisant les méthodes de calcul des paramètres explicitées dans l'article d'Anderson et al. (1989). La taille du grain dans une section est définie comme étant le rayon R calculé à partir de l'aire mesurée dans la section (A) et supposé circulaire ($R^2 = A/\pi$).

Nous utiliserons les données provenant de la glace et du névé à partir de la densité relative de 0.8 correspondant au début de la zone de fermeture des pores. L'objectif n'est pas de montrer que la simulation marche sur l'ensemble du névé poreux, mais seulement que la simulation est adaptée au cas de la glace et qu'elle peut s'étendre au névé poreux sur toute la zone de fermeture des pores (densité relative de 0.8 à 0.92).

a) Cinétique de la loi de croissance :

Un paragraphe ayant été entièrement concerné à ce sujet (§ II), nous signalerons simplement que les résultats de la simulation donne un exposant de 0.48 de la loi de croissance de R en fonction de t ($R = cte * t^{0.48}$ ou $R^2 = cte*t$). Si cet exposant est à la limite supérieure de ceux observés expérimentalement dans les autres matériaux (Atkinson 1988 ; Anderson et al. 1989), il est en parfait accord avec la loi de croissance expérimentale trouvée dans le cas de la glace et du névé.

b) Distribution de la taille relative des grains R/R_{moy} :

Dans un premier temps, nous allons comparer l'histogramme brut des tailles relatives obtenues par la simulation d'Anderson et al. et celui réalisé à partir d'une section représentative de la distribution moyenne obtenue dans la zone de fermeture du névé (Fig.III.15). L'histogramme représentatif de la distribution moyenne de la taille relative dans le névé a été sélectionné d'après les résultats du § III.2, ainsi que d'après le nombre important de grains analysés dans la section (650 grains).

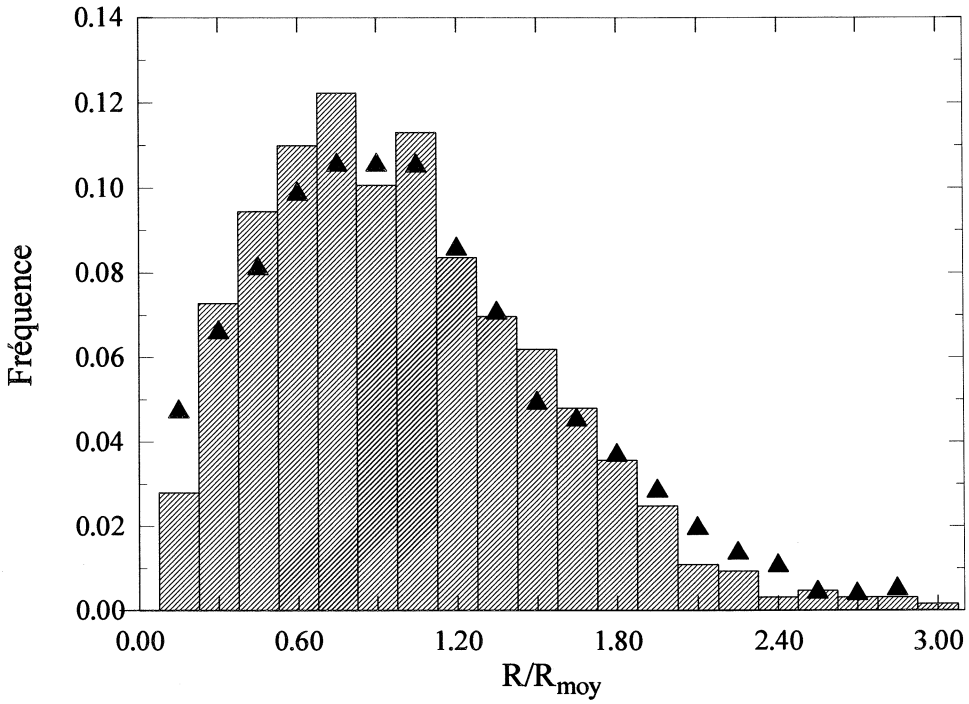


Figure III.15 : *Histogramme de la taille relative des grains dans le névé (Bh7 80.6 m) comparé à l'histogramme issu de la simulation d'Anderson et al. (▲).*

L'accord entre la simulation et les données expérimentales issues du névé est très bon, aucune différence significative ne ressort de la Figure III.15. Au regard de la validation expérimentale réalisée dans (Anderson et al. 1989) à partir des données obtenues pour du fer, l'histogramme de la taille relative des grains dans le névé poreux reproduit bien mieux la distribution simulée.

A partir de ce résultat très encourageant sur un exemple de distribution observée dans le névé, nous avons voulu aller plus loin en essayant de confronter à la simulation d'Anderson et al., la globalité de nos données expérimentales dans la zone de fermeture des pores. Les histogrammes expérimentaux ne comportent pas tous assez de grains pour être confrontés directement à la simulation (nombre de classes trop restreint). Par contre, il est possible d'ajuster une loi théorique sur chacun des histogrammes expérimentaux, puis de déterminer les paramètres moyens de l'ensemble des distributions théoriques obtenues, et enfin de les comparer avec ceux déterminés par ajustement de la loi sur l'histogramme issue de la simulation.

Anderson et al.(1989) ont ajusté sur les résultats de la simulation, une loi normale sur l'histogramme

réalisé en fonction de log (R/R_{moy}), et une distribution de Louat sur l'histogramme en fonction de R/Rmoy. Afin d'effectuer des comparaisons rigoureuses, nous avons adopté la même procédure pour le traitement des histogrammes expérimentaux. Les résultats ne sont donc pas directement comparables à ceux du § III.2, et un simple changement de variable ne suffit pas à retrouver exactement les mêmes distributions (différences liées à l'ajustement).

Les paramètres moyens représentant l'ensemble des lois théoriques ajustées aux données expérimentales sont des valeurs moyennes calculées à partir de 14 histogrammes provenant de la glace et du névé (zone de fermeture des pores comprise entre 0.8 et 0.92) des 3 sites étudiés.

Remarque : σ et x_0 sont respectivement l'écart-type et la moyenne de la distribution normale. Les équations des distributions de Weibull et Louat sont données ainsi que la définition des paramètres associés dans le § III.2.

	Distribution théorique	**Paramètre 1 (x_0 ou α)**	**Paramètre 2 (σ ou β)**
Simulation d'Anderson et al.	loi normale pour log (R/R_{moy})	-0.014 ± 0.008	0.250 ± 0.007
	Louat (ou Weibull avec α=2)	2	0.818 ± 0.02
3 sites (14 pts)	loi normale pour log (R/R_{moy})	- 0.06 ± 0.02	0.24 ± 0.04
	Weibull	2.3 ± 0.4	1.11 ± 0.01

Tableau III.5 : *Comparaison des paramètres des distributions théoriques ajustées aux données de la simulation d'Anderson et al. (1989) et ajustées aux données expérimentales obtenues dans le névé et la glace (densité relative entre 0.8 et 0.92).*

Il faut rappeler que les lois théoriques ajustées dans la plupart des cas, même si elles semblent visuellement satisfaisantes, ne passeraient pas avec succès un test rigoureux du χ^2. Elles donnent cependant de bonnes indications sur la forme des distributions (cf fig.III.16).

La comparaison des paramètres des lois ajustées montre la aussi un très bon accord entre la simulation et les résultats expérimentaux. Les paramètres de la loi normale issue de la simulation sont dans la fourchette de variation (2σ) de ceux obtenus expérimentalement. Les faibles différences observées au niveau des valeurs moyennes des paramètres sont traduites en terme de densité des distributions dans la figure III.16a.

Concernant la distribution de Louat, comme Anderson et al., nous trouvons que c'est la distribution qui reproduit le mieux les histogrammes (cf § III.2). La différence significative entre la valeur expérimentale du paramètre α et celle simulée est sans doute due au fait que la distribution de weibull ajustée n'est pas

exactement une distribution de Louat (β légèrement supérieur à 2). La figure III.16 (b) montre que la différence de forme entre les densités de la distribution de Louat obtenue sur les histogrammes simulés et celle de Weibull concernant les données expérimentales n'est pas très importante. D'après cette figure, la simulation sous-estime légèrement la quantité de gros grains observés dans le névé.

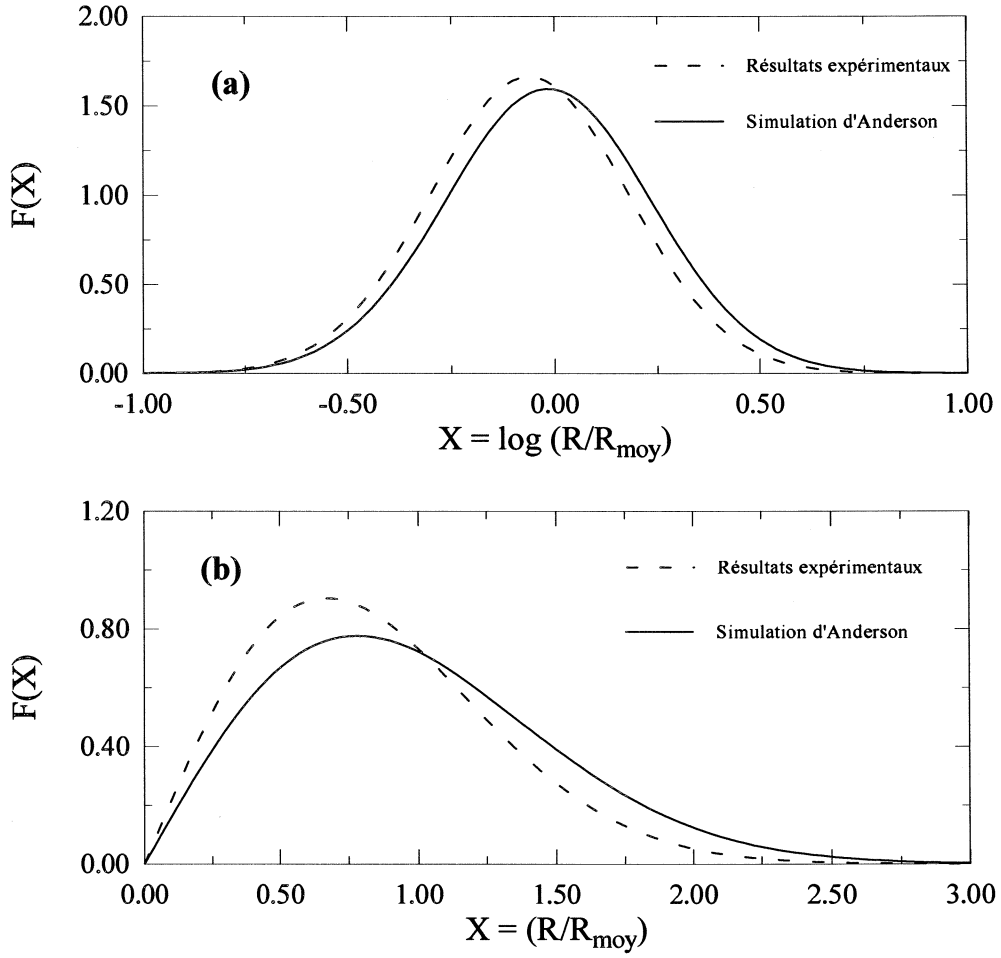


Figure III.16 : *Comparaison entre les distributions théoriques ajustées sur les histogrammes expérimentaux et sur ceux obtenus par simulation.*
(a) Loi théorique normale en fonction de log (R/R_{moy}).
(b) loi théorique de Weibull (et Louat $\alpha = 2$) en fonction de R/R_{moy}.

Après avoir observé sur un exemple la bonne adéquation entre la simulation et les données expérimentales du névé (Fig.III.16), nous avons montré que cette observation pouvait s'étendre à l'ensemble des données obtenues dans la glace et dans la zone de fermeture des pores. La confrontation indirecte à travers des lois théoriques ajustées n'est pas le moyen le plus rigoureux, mais une comparaison directe des histogrammes nécessiterait d'avoir plus de grains dans les sections analysées (augmentation de la taille de la mosaïque analysée cf chapitre II). Cependant, pour chaque niveau contenant suffisamment de grains pour être confronté directement à l'histogramme simulé, les résultats sont identiques à ceux présentés dans Fig.III.15.

Concernant la distribution de la taille relative des grains, le névé poreux (zone de fermeture des pores) et la glace valide parfaitement les résultats de la simulation d'Anderson et al..

c) Topologie : nombre de côtés des grains

L'analyse comparée des topologies est une étape essentielle de la comparaison des microstructures. Pour valider sa simulation, Anderson et al. (1989) travaillent sur le nombre de côtés de chacun des grains présents dans la section étudiée, en analysant la distribution de ce nombre de côtés et son évolution en fonction de la taille relative des grains. Pour comparer la microstructure de notre matériau poreux à la simulation, il a fallu déterminer les mêmes types de paramètres qu'Anderson et al. en prenant en compte la spécificité liée à la présence des pores et des bulles.

+ Topologie des grains dans la glace et le névé : résultats expérimentaux

Pour la glace bulleuse et le névé dans la zone de fermeture des pores, le nombre de côtés des grains n'est pas donné comme pour un matériau dense par le nombre de coordination (Z_{2D} cf chapitre II). En effet, les grains possèdent des frontières avec les autres grains mais aussi avec les pores ou les bulles. Nous avons donc étendu la notion de nombre de côtés à notre matériau poreux (densité relative supérieure à 0.8), en assimilant chaque frontière à un pore ou une bulle à un côté du grain (f_{2D} cf chapitre II). Tous les résultats numériques de Z_{2D} et f_{2D} ont été obtenus en suivant la méthode expérimentale de caractérisation du névé décrite dans le chapitre II.

Pour les fortes densités relatives (supérieure à 0.98) dans la glace, lorsque les bulles deviennent très petites par rapport à la taille des grains, les frontières avec les bulles sont négligées et le nombre de côtés devient équivalent au nombre de coordination. On retrouve alors un nombre de coordination 2D moyen égal à 6, ce qui n'est pas le cas dans le névé poreux où ce nombre de coordination diminue avec la densité.

Pour les faibles densités, lorsque les frontières avec les pores deviennent trop importantes l'équivalence un côté pour un pore n'est plus valable. Cette frontière est atteinte lorsqu'il existe avec notre méthode de calcul des grains ayant moins de 3 côtés, et cela arrive à partir de 0.75 en densité relative. Dans toute la zone de la fermeture des pores étudiée ici, la méthode peut donc s'appliquer, et on a une comparaison possible des résultats obtenus dans le matériau poreux avec le matériau dense équivalent (la glace à partir de 150 m). Le nombre de côtés calculé dans le névé poreux à partir du nombre de voisins et du nombre de pores (ou bulles) en contact donne des résultats équivalent au nombre de coordination calculé pour les échantillons de glace dense (cf Fig.III.17).

Les distributions du nombre de côtés sont très proches pour tous les niveaux analysés (17) situés dans une zone regroupant la fermeture des pores et la glace bulleuse et ceci pour les deux sites étudiés (Bh7 et Km200). La valeur moyenne du nombre de côtés est légèrement supérieure à la valeur de 6 prévue par la relation d'Euler (une moyenne de 6.3 sur l'ensemble des 17 niveaux). De plus, il n'existe pas d'évolution systématique de la forme de la distribution avec la densité relative des échantillons. Il existe cependant une variabilité des distributions illustrée dans la figure III.18 pour trois niveaux voisins du même site (Bh7), qui se manifeste de façon importante au niveau de la fréquence des grains ayant trois voisins (petits grains). A ces trois niveaux caractéristiques du névé dans la zone de fermeture des pores, nous avons ajouté pour comparaison un niveau issu de la glace profonde (161 m) où le nombre de côtés est directement équivalent au nombre de coordination.

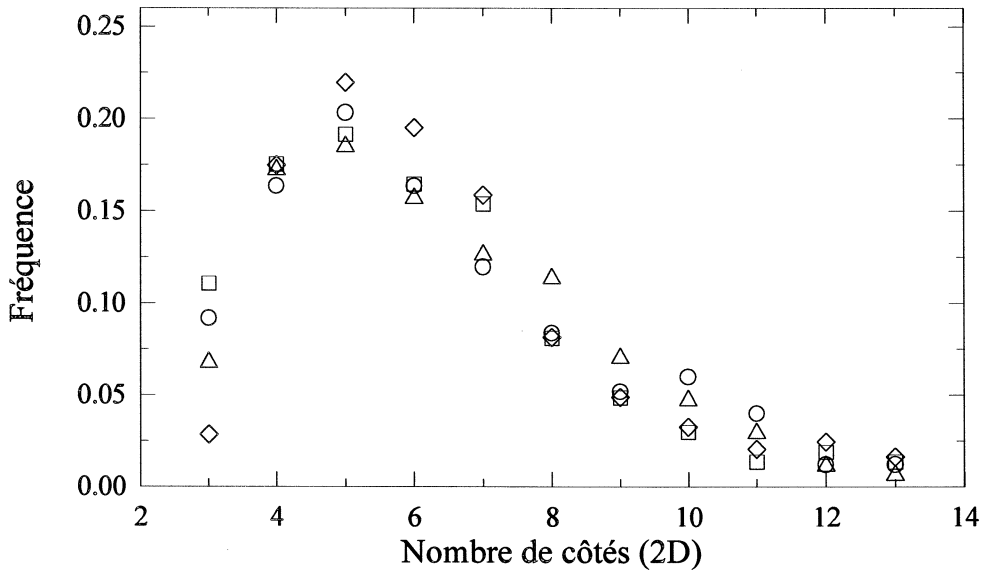


Figure III.17 : *Histogrammes expérimentaux de la fréquence du nombre de côtés par grain pour trois niveaux voisins de Bh7, variabilité des distributions observées.*

(○ 97.8 m, densité relative : 0.91 ; ◇ 101.3 m, densité relative 0.92 ; Δ106.6 m,densité relative 0.93)

Comparaison avec un niveau issu de la glace profonde (calcul du nombre de côtés différent).

(□ 161 m, densité relative : 0.985)

La forme générale des distributions du nombre de côtés est trés proche des fonctions déjà rencontrée pour l'étude de la distribution de la taille relative, et les histogrammes expérimentaux peuvent tout à fait être ajustés par des lois théoriques log-normal ou Weibull (avec des paramètres voisins de ceux déjà utilisés pour les tailles). Cette similarité entre les distributions du nombre de côtés et de la taille relative des grains a déjà été signalée pour d'autres matériaux (Feltham 1957 ; Hu 1974).

En outre, nous avons remarqué que la topologie des grains (ou au moins leurs nombres de côtés) est peu affectée par la présence de pores ou de bulles. Même si cette observation sort du cadre de la simple validation de la simulation d'Anderson et al., nous avons voulu exposer quelques résultats expérimentaux préliminaires sur l'absence d'effet notable de la présence d'interfaces grains-pores sur la topologie des grains dans le névé poreux. Pour le névé poreux, dans une gamme de densité raisonnable, les frontières grain-pore semblent équivalentes à des frontières grain-grain, et la distribution du nombre de côtés des grains a la même forme que celle observée dans les matériaux denses (cf FigIII.18). Les distributions dans les matériaux denses sont cependant légèrement moins larges, en particulier on retrouve dans le névé poreux la présence d'un surnombre de grains ayant de nombreux côtés.

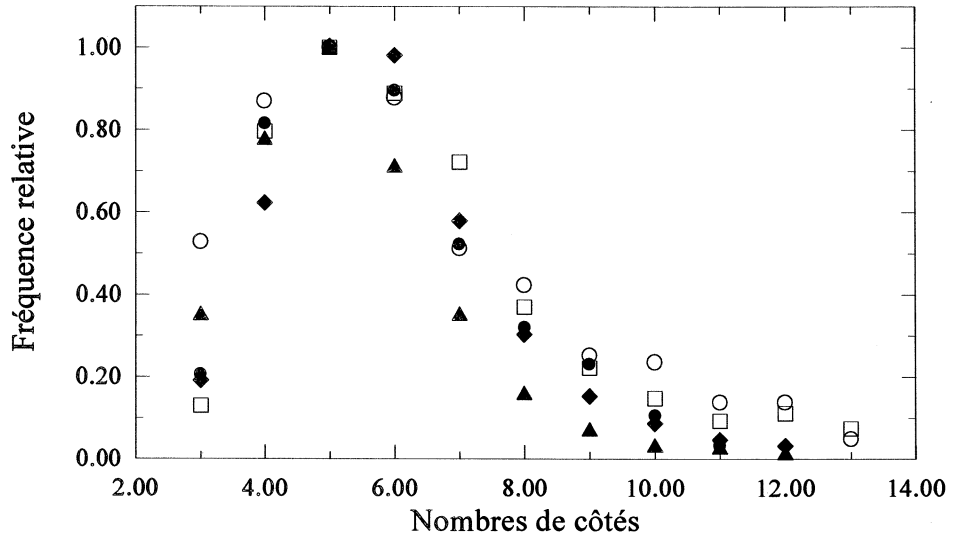


Figure III.18 : *Histogrammes de la fréquence relative du nombre de côtés des grains dans le névé poreux (○ Bh7 80 m densité relative 0.85 ; □ Bh7 106 m densité relative : 0.92) et dans différents matériaux denses ◆ Al (Beck 1954) ; ▲ Sn (Feltham 1957); ● Fe (Hu 1974).*

+ Validation de la simulation d'Anderson et al. (1989) par les résultats expérimentaux sur le névé :

En premier lieu, nous avons comparé directement les histogrammes du nombre de côtés par grain (Fig.III.19). Comme il n'existe pas de variations systématiques de la forme des histogrammes avec la densité relative, les deux histogrammes enveloppant l'ensemble des données ont été retenus pour représenter la variabilité des résultats expérimentaux sur la zone de fermeture des pores (densités relatives entre 0.8 et 0.92) sur Bh7.

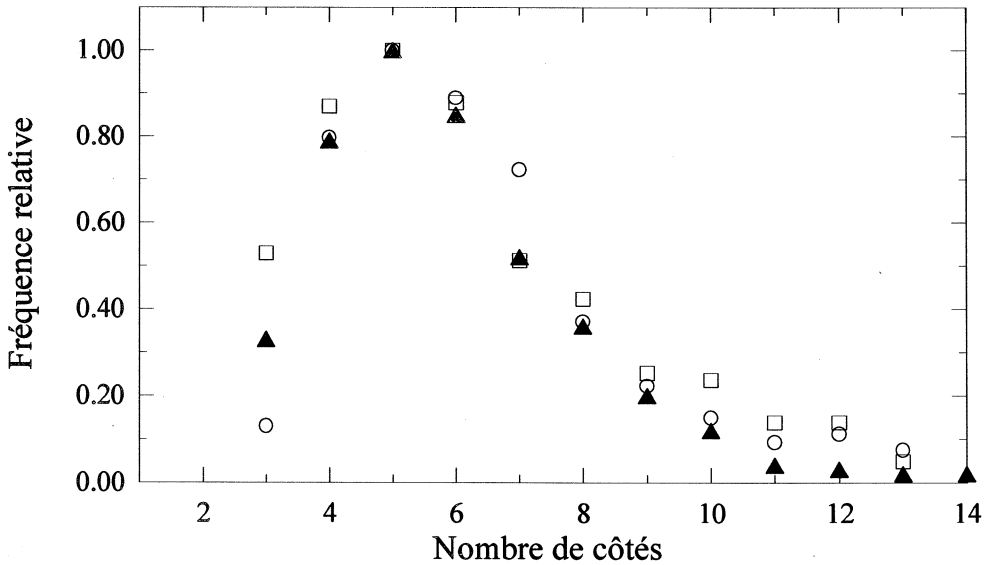


Figure III.19 : Histogrammes des fréquences relatives du nombre de côtés par grain.
(▲) Histogramme issu de la simulation d'Anderson et al.(1989)
(□ Bh7 80m ; ○ Bh7 106.6 m) Histogrammes expérimentaux.

Malgré une variabilité des résultats assez importante, la simulation d'Anderson et al. reproduit bien la forme générale des histogrammes expérimentaux. Cependant, la simulation sous-estime légèrement les fréquences des classes constituées par les grains ayant de nombreux côtés.

Afin de vérifier la relation de Feltham (1957) entre la topologie du grain et sa taille, Anderson et al. ont tracé l'évolution du nombre de côtés en fonction de la taille relative des grains. Nous allons comparer la relation linéaire qu'il trouve dans le cas de sa simulation avec les résultats expérimentaux dans le névé (Fig.III.20). Nous réutilisons les même niveaux de Bh7 que ceux utilisés pour la figure précédente.

Les données représentées dans la figure III.20 permettent, contrairement à la distribution du nombre de côtés (Fig.III.18 ou Fig.III.19) de s'affranchir du rôle joué par la distribution de la taille, et de regarder uniquement la topologie des grains pour une classe de taille donnée. Dans ces conditions, la simulation reproduit parfaitement le nombre moyen de côtés observés pour une classe de taille donnée dans le névé de la zone de fermeture.

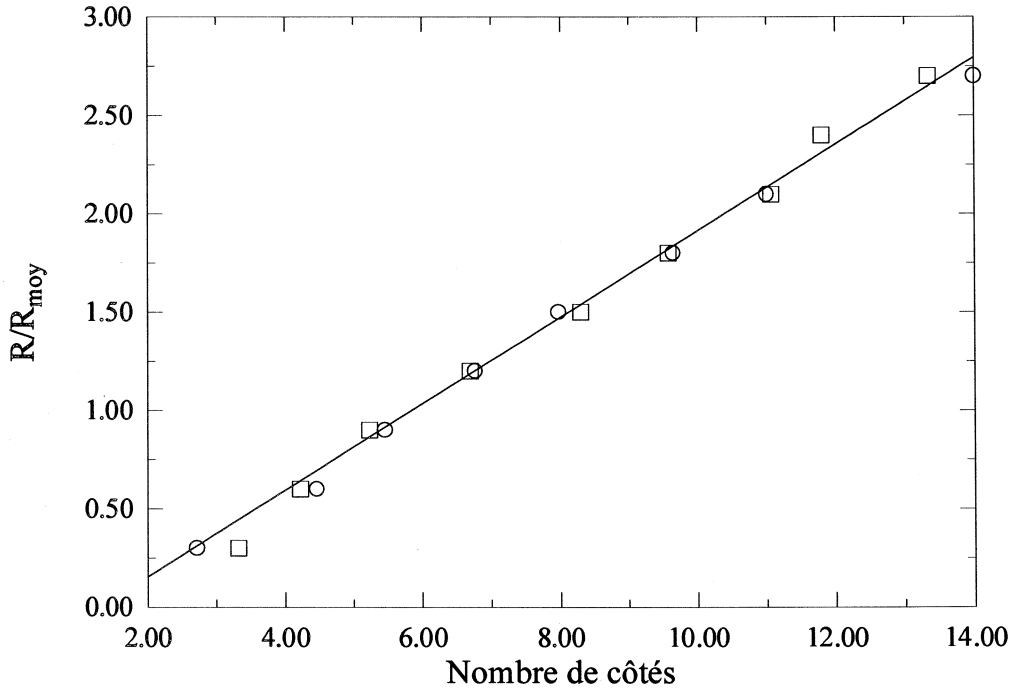


Figure III.20 : *Relation entre le nombre de côtés des grains et leurs tailles relatives dans le névé (zone de fermeture des pores) : □ Bh7 80m ; ○ Bh7 106.6 m.*
Comparaison avec la relation linéaire obtenue par simulation (——).

Les résultats expérimentaux sur la topologie (2D) des grains (nombre de côtés) dans la zone de fermeture des pores n'ont pas montré d'évolution systématique en fonction de la densité relative. La simulation d'Anderson et al. et les résultats expérimentaux sur le nombre de côtés des grains en fonction de la taille relative sont identiques (Fig III.20). Cette simulation trouve dans les données issues du névé une validation tout aussi bonne que celle effectuée à partir des matériaux denses (Anderson et al. 1989).

Cette validation confirme celle réalisée précédemment au niveau de la distribution de la taille relative, et on peut penser que la microstructure 2D des grains du névé et de la glace (dans les limites de densité fixées) correspond (à un facteur d'échelle près) à la microstructure (2D) simulée par Anderson et al. Cette validation a un intérêt direct pour notre étude du névé, liée à l'utilisation des résultats (3D) de cette simulation dans le modèle de fermeture des pores (§ III.3.3). Il est possible aussi d'appréhender ces résultats simplement comme une validation expérimentale de la simulation numérique d'Anderson et al. de l'influence du grossissement sur la microstructure, et de ses principes théoriques.

III.3.3 Application à la description 3D de la microstructure des grains

Le chapitre précédent a permis de montrer, grâce à la validation en 2D des principaux résultats de la simulation d'Anderson et al., que la microstructure 2D du névé est équivalente à un facteur d'échelle près à celle simulée. Nous allons faire l'hypothèse, que si les structures 2D sont équivalentes et les matériaux isotropes, alors les structures 3D sont-elles aussi identiques. Ce raisonnement n'est pas bien entendu totalement rigoureux, mais la modélisation de la fermeture des pores nécessite une description 3D de la microstructure. Les données expérimentales (2D) sur le névé ne permettent pas d'obtenir cette structure 3D sans faire des hypothèses encore moins satisfaisantes sur la géométrie des grains et son évolution en fonction de la taille. D'autre part la très bonne adéquation des structures 2D est un argument non négligeable en faveur du choix de la solution des structures 3D identiques.

a) Distribution de la taille des grains :

La distribution est incluse de manière analytique par l'intermédiaire de l'équation de la loi théorique reproduisant le mieux l'histogramme simulé de la taille des grains en 3D. D'après les résultats de la simulation, en 3D cette loi théorique est une log-normale représentée sur une échelle log des tailles relatives par une loi normale avec $x_0 = -0.028$ et $\sigma = 0.180$ (cf Fig.V.1).

b) Géométrie du grain moyen :

La géométrie du grain moyen en dehors de la modélisation est importante pour transposer des résultats obtenus sur des sections 2D à la structure 3D du matériau par l'intermédiaire de la stéréologie. La simulation permet de calculer le nombre moyen de faces (12.85), de coins (22.19) et d'arêtes par face (5.14). Deux polyèdres classiques se rapprochent de ces caractéristiques : dodécaèdre pentagonal, et le cuboctaèdre de Kelvin (octaèdre tronqué). La simulation ne permet pas de trancher parmi ces deux polyèdres, mais seul le l'octaèdre tronqué permet de paver entièrement l'espace (empilement dense) (Gibson et Ashby 1988). La géométrie du grain moyen sera donc celle de l'octaèdre tronqué (14 faces, 24 sommets et 36 arrêtes), c'est un choix classiquement effectué pour modéliser des empilements granulaires, notamment pour les structures obtenues par frittage (Coble 1961 ; Bernache-Assolant 1993).

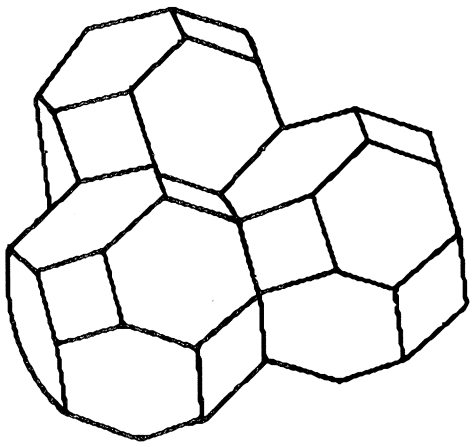


Figure III.21 : *Empilement d'octaèdres tronqué.*

Le nombre de faces du grain moyen (14) est légèrement inférieur à la valeur moyenne issue directement du nombre de coordination en 3D dans la glace (~ 15) déterminé dans le chapitre II (Fig.II.16). Compte-tenu des approximations du modèle permettant de calculer Z en 3D, la différence n'est pas significative, d'autant que ce modèle donne des valeurs systématiquement plus élevées que les autres méthodes de calcul (Alley 1986).

c) Nombre d'arêtes en fonction de la taille relative :

Ce paramètre est directement donné par la simulation d'Anderson et al., le nombre d'arêtes est proportionnel à la taille du grain (Fig.III.22). Cette donnée sera utilisée dans le modèle par l'intermédiaire de l'équation de la droite (pente 0.03) reliant le nombre d'arêtes à la taille relative.

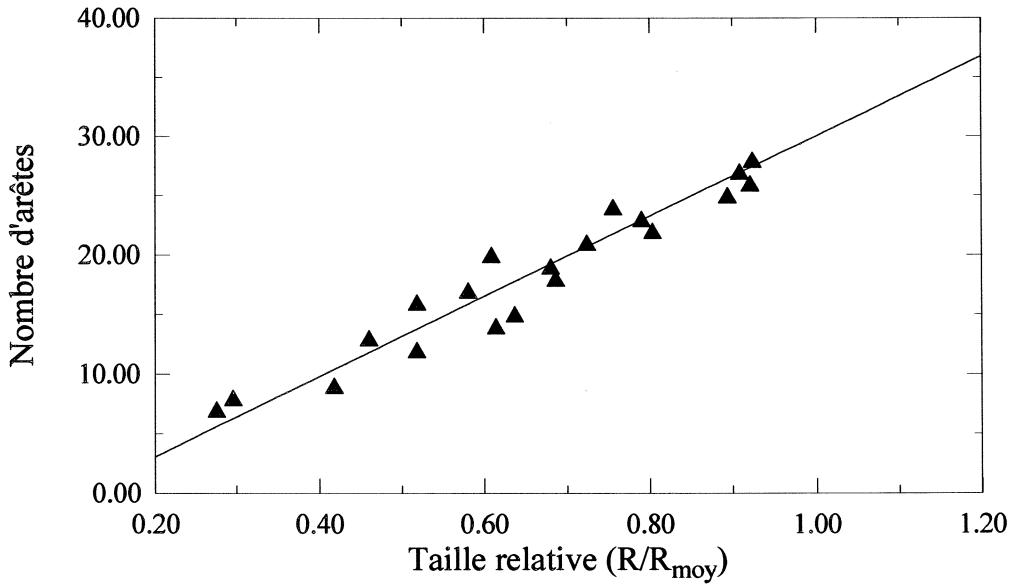


Figure III.22 : *Relation entre le nombre d'arêtes et la taille relative des grains d'après la simulation 3D (▲) : Anderson et al. (1989). (——) Droite de régression utilisée dans le modèle de fermeture.*

La simulation d'Anderson et al. (1989) aura donc permis de fournir la totalité des informations nécessaires à la description de la structure des grains qui seront incluses dans le modèle de fermeture des pores (chapitre V). Ces informations issues de la simulation numérique ont pu être synthétisées pour s'exprimer de façon analytique à l'intérieur du modèle.

IV. Conclusion

Nous avons, grâce à de nombreuses et nouvelles données expérimentales sur la taille et la forme des grains en fonction de la densité relative et du site de prélèvement participé de façon importante à la description de la structure des grains du névé et de la glace polaire.

Dans le domaine glaciologique, ces données vont permettre d'intégrer une description plus précise de la structure des grains dans les modélisations des nombreux phénomènes physiques où la taille et la forme du grain interviennent. Nous traiterons dans la suite de ce travail sur le névé deux exemples de phénomène où la taille et la forme des grains peuvent intervenir: La densification (chapitre IV) et la fermeture des pores (chapitre V).

Pour la modélisation ou la simulation numérique du grossissement normal des grains dans les matériaux polycristallins, nous espérons avoir montré l'abondante source de données expérimentales que constitue le névé et la glace.

En dehors de ces résultats bruts, le second intérêt de cette étude est constitué par la confrontation systématique des résultats expérimentaux avec des données ou des modèles concernant le grossissement normal dans les matériaux denses.

Pratiquement, cette confrontation avec des modèles théoriques, et principalement avec la simulation numérique d'Anderson et al. (1989) a permis d'établir une description synthétique de la structure des grains (tailles et formes) dans le névé et la glace polaire, en particulier sous la forme de relations analytiques pour les distributions de la taille et de la forme (nombre de coins, d'arrêtes et de faces). Cette description sera directement utilisée dans la modélisation de la fermeture des pores dans le névé.

D'un point de vue théorique, cette confrontation a permis de tirer deux conclusions :

+ le grossissement normal des grains dans le névé poreux est équivalent à celui observé et modélisé pour les matériaux denses.

+ la structure des grains dans le névé poreux découle principalement du phénomène de grossissement normal des grains.

Ces conclusions s'appuient sur les principaux résultats des trois volets constituant ce chapitre : la cinétique de croissance des grains, la distribution de la taille et la forme des grains.

La cinétique du grossissement des grains dans le névé poreux est caractérisée par une loi de croissance parabolique (R^2 linéaire avec le temps), identique à celle observée dans la glace bulleuse. Les données des trois sites étudiés confortent les résultats déjà existants sur d'autres sites, et notamment la valeur de l'énergie

d'activation apparente (~ 49 kJ/mole). Cette cinétique de la croissance des grains est aussi celle obtenue par les modèles théoriques du grossissement dans les matériaux denses (Burke et Turnbull, théories du champ moyen) et les simulations numériques (Anderson et al. 1989). De plus, à partir de considérations géométriques simples, nous expliquons pourquoi la cinétique de croissance des grains dans le névé n'est pas modifiée par l'augmentation de la surface des contacts liée à la densification.

La distribution de la taille relative des grains dans le névé montre une légère évolution avec la densité relative, qui n'est cependant pas significative sur des zones restreintes comme la zone de fermeture des pores (0.8 à 0.92) ou la zone de la glace bulleuse (0.9 à 1). Pour le névé dans la zone de fermeture des pores, la distribution moyenne de la taille relative est très bien représentée par une loi de Weibull ($\alpha = 2.3$ et $\beta = 1.11$), très proche de la distribution issue de la théorie de Louat. Cette distribution moyenne reste valide en première approximation sur l'ensemble du névé et de la glace bulleuse. Les distributions observées dans le névé poreux et la glace sont en parfait accord avec les distributions obtenues sur d'autres matériaux résultant de la croissance normale des grains.

Les résultats concernant la forme des grains (nombres de côtés par grain) confirment pleinement les conclusions précédentes d'une similarité très marquée entre les structures des grains dans le névé poreux, la glace bulleuse et celles obtenues par grossissement normal des grains (modélisation ou mesures) dans les matériaux denses.

La densification ne semble pas modifier la structure façonnée par le grossissement normal des grains dans le névé poreux. Le traitement théorique de l'influence de la densification sur le grossissement, qui engendre notamment une augmentation de la surface des contacts grain-grain, est plus complexe à réaliser pour les distributions de tailles et de formes, que dans le cas simple d'un raisonnement sur les tailles moyennes (cinétique du grossissement). Ce travail théorique indispensable pour comprendre la croissance des grains dans le névé poreux peut maintenant s'appuyer, grâce à cette étude, sur des résultats expérimentaux montrant l'effet extrêmement limité de la densification sur la taille et la forme des grains. En particulier, il pourrait être intéressant de comparer ces résultats expérimentaux avec les simulations de l'évolution de la topologie pendant le frittage réalisées par Zheng et Johnson (1993).

Ce travail théorique associé à une description plus fine de la structure des grains (augmentation des champs d'analyse) constitue les perspectives à court terme de nos études sur le grossissement des grains.

Chapitre IV

La densification du névé polaire.

I. Introduction

Nous ne reviendrons pas dans l'introduction de ce travail sur l'intérêt glaciologique d'un modèle de densification pour la datation de la glace et du gaz contenu dans les bulles (chapitre I) ; par contre nous reprendrons brièvement les différentes étapes de la transformation de la neige en glace en insistant sur les analogies entre l'évolution naturelle du névé polaire et le frittage sous charge et à haute température des céramiques. Dans la neige et le névé, la consolidation par frittage des grains s'accompagne d'un retrait entraînant la densification du matériau. La densité est la variable macroscopique qui traduit l'évolution du matériau (cf figure IV.1) depuis la neige de surface (~ 0.35) jusqu'à la glace (~ 0.92).

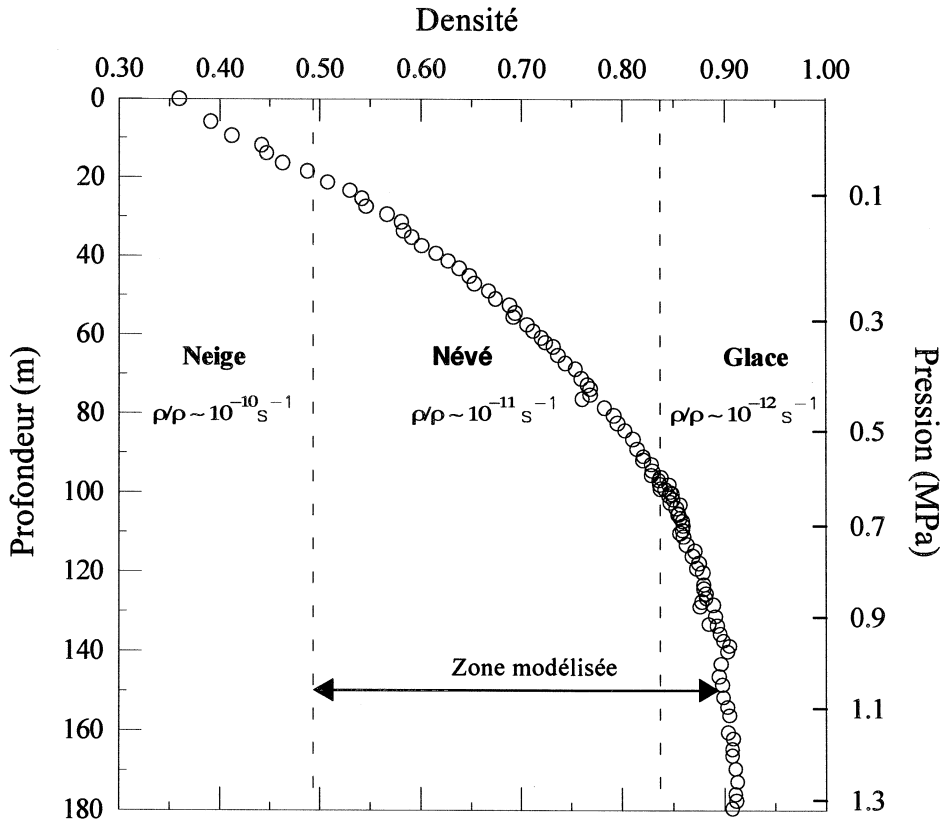


Figure IV.1 : *Evolution de la densité en fonction de la profondeur et de la charge à Vostok. Visualisation des trois étapes classiques de la densification, correspondant aux trois couches : neige, névé, glace bulleuse.*

La modélisation de la densification revient à modéliser les phénomènes de frittage au niveau des grains, puis à relier la redistribution locale de la matière à une augmentation globale de la densité.

Avant de présenter la modélisation, nous allons décrire à partir d'une coupe verticale des couches superficielles des calottes polaires les différentes étapes de la transformation de la neige en glace. Cette coupe est une traduction en fonction de la profondeur de l'évolution classique du frittage des céramiques en fonction du temps, on retrouve notamment les trois étapes classiques de la densification des poudres (cf Fig.IV.1) :

➜ La précipitation des flocons de neige en surface va constituer la poudre initiale non tassée, sans cohésion et pouvant présenter des surfaces très irrégulières. Sous l'action mécanique du vent et des fortes différences d'énergie de surface, les grains vont s'arrondir et des liaisons inter-grains vont se créer (Benson 1962 ; Gow 1975 ; Alley 1987a). Dans les premiers mètres, le transport de matière s'effectue principalement par évaporation-condensation liée au gradient thermique (Anderson et Benson 1963). La poudre constituée de particules arrondies formées de un ou plusieurs cristaux (cf Fig.II.14 et Fig.II.15) va se tasser en améliorant la qualité de l'empilement, et la densité va augmenter.

Simultanément, les grains soumis à la charge de la colonne de neige vont pouvoir glisser les uns par rapport aux autres, au niveau des joints de grains (Alley 1987a) et améliorer encore le tassement de la poudre. La compacité maximale est atteinte, lorsque la coordination entre les grains devient suffisamment importante pour bloquer le glissement.

Par analogie avec les céramiques, cette étape peut être assimilée au tassement du compact initial avant le frittage. La différence importante pour le névé est le fait que le tassement de notre poudre s'effectue déjà à haute température, et que la pression réelle au niveau des contacts est déjà conséquente (charge liée à la colonne de neige sur les très faibles surfaces des contacts). En conséquence, la formation de zones de contact par frittage (premier stade du frittage) a lieu bien avant d'atteindre la compacité théorique maximale. Cette transition particulière dans le névé, entre le tassement et le frittage, nous amènera à estimer la cinétique des différents mécanismes de déformation à l'échelle locale.

➜ A une densité relative voisine de 0.6 (transition neige-névé variable suivant le site), le réarrangement par glissement étant bloqué (nombre de coordination voisin de 6), le mécanisme de densification par déformation plastique au niveau des points de contact devient prépondérant. La profondeur de cette transition (entre 10 et 30 m) est très variable suivant la température et l'accumulation du site. La charge augmente avec la profondeur, et la pression effective devient très importante au niveau des zones de contact entre grains. Ces zones de contact se déforment alors plastiquement, et le déplacement de matière s'effectue par glissement des dislocations (fluage non-linéaire) (Maeno et Ebinuma 1983 ; Arzt et al. 1983). Ce mécanisme de densification correspond à celui décrit dans les diagrammes de Ashby (1990) sur les mécanismes de densification dominant pour le pressage isostatique à chaud (Hot Isostatic Pressing). Malgré l'augmentation de la charge, la vitesse de densification diminue (cf Fig.IV.1). Cette diminution est due à l'augmentation de la taille et du nombre des zones de contacts ((Alley et Bentley 1988) et Fig.II.14 et II.15). La porosité ouverte diminue au fur et à mesure que l'on s'enfonce dans le névé, puis se transforme progressivement en porosité fermée (zone de fermeture des pores, cf chapitre V). La limite inférieure du névé est atteinte lorsque toutes les porosités se retrouvent isolées dans la matrice de glace. La description du matériau par un empilement de grains et des zones de contact n'a plus de signification.

La couche de névé constitue le deuxième stade classique du frittage des céramiques dit d'élimination de la porosité ouverte.

➜ Le stade final du frittage (élimination de la porosité fermée) débute après la fermeture des pores; on se situe alors dans la zone de glace bulleuse (cf Fig.IV.1). La charge continue à augmenter, et les zones de glace entourant les pores se déforment plastiquement toujours par glissement des dislocations. La pression dans les bulles (P_b) augmente et tend à s'équilibrer pour les fortes profondeurs avec la pression de la glace (P_i), cependant un décalage relativement faible semble persister (Gow 1968 ; Lipenkov et al. sous presse). La pression effective (P_i-P_b) diminue et le fluage dislocation (n=3) est progressivement remplacé par un fluage quasi-newtonien ($n < 2$) (Maeno et Ebinuma 1983 ; Pimienta et Duval 1987). Dans ce stade final, ce sont les couches de glace entourant les bulles (cylindriques puis sphériques) qui se déforment plastiquement (Wilkinson et Ashby 1975).

Le but de cette étude est la modélisation de la densification macroscopique observée (cf Fig.IV.1), par une approche physique des processus de frittage au niveau des grains. Le cadre de cette étude est restreint aux milieux isothermes constitués par le névé et la glace bulleuse. L'étude de la glace bulleuse se limitera à la zone juste en dessous de la fermeture des pores où la déformation plastique est encore liée au fluage dislocation non-linéaire (pression effective suffisamment importante). De plus, ce travail sera réalisé pour des conditions de température suffisamment basse (calottes polaires à l'exception des zones de fonte près des côtes) afin de négliger les phénomènes de frittage en présence d'une phase liquide.

Ce chapitre s'articulera principalement autour de l'article décrivant le modèle de densification (§ II). Nous compléterons les résultats contenus dans cet article, par deux paragraphes permettant d'analyser les variations des paramètres importants du modèle. En premier lieu, nous étudierons l'influence de la densité à la transition neige-névé (état initial) sur le modèle. A partir de ces résultats, nous rechercherons les origines possibles des variations de la densité à la transition neige-névé en fonction des sites (§ III). Dans le paragraphe suivant (§ IV), les variables du modèle caractérisant la structure du matériau poreux seront confrontées à l'évolution réelle de la structure du névé pendant la densification (données expérimentales provenant du chapitre II). Enfin, dans un dernier paragraphe (§ V), nous présenterons une application glaciologique du modèle de densification : le calcul de l'age de la glace au close-off pour des conditions climatiques différentes. Nous insisterons sur les nouvelles possibilités offertes par un modèle de densification physique du névé.

II. Modélisation de la densification du névé polaire :

(Article soumis à "Journal of materials Science")

DENSIFICATION OF FIRN AND BUBBLY ICE IN POLAR ICE SHEETS:
a clear illustration of the hot-isostatic pressing of ceramics and metals.

II.1 Abstract

The densification of snow, firn and bubbly ice in polar ice sheets is analogous to the Hot Isostatic Pressing of engineering materials. The densification behaviour of firn and bubbly ice is well described by the geometrical model of Arzt [1] with power law creep. The packing density D_0 is always lower than the theoretical value for monosize spheres (D_0 = 0.64). The low value of D_0 for polar firn does not seems to be an effect of the particle size distribution, but rather results from non-uniform densification. Given the structure of polar snow, densification by power law creep should occur in the early stage of compaction. Pores and bubbles do not significantly affect grain growth. Since diffusional creep is not a dominant deformation mode, grain growth should not affect the densification of firn and ice.

II.2 Introduction

The formation of ice in polar ice sheets results from the densification of dry snow and firn. The natural processes involved are similar to those of the hot pressing procedure used for ceramics and metals in which pressure is applied during sintering at high temperature. In glaciers, the pressure increases with depth due to the accumulation of snow at the surface.

Three stages of densification are generally considered. During the first stage, the densification of snow mainly involves a structural rearrangement of grains by grain-boundary sliding. Sintering is driven by the temperature gradient in the first meters and by surface tension. Transport mechanisms such as evaporation-condensation and surface diffusion contribute to grain rounding and intergranular bonding [2-5]. According to Anderson and Benson [2], particle rearrangement is complete at a critical density of about 0.55g/cm^3 corresponding to a relative density of 0.6, which may be regarded as the maximum packing density. The depth at which this density is inversely proportional to the temperature. It is about 30 m at -57°C and 10 m at -19°C.

The second stage is the transformation of firn (consolidated snow) into ice. Since the seasonal variations of surface temperature disappear below 10m., the transformation of firn into ice can be considered to be an isothermal process. This stage is characterized by the growth of the impermeable pore space fraction with depth under the increasing overburden pressure.The average number of bonds per grain (coordination number) increases with density from a value of about 6 at the start of this stage to 16 for ice [7].The increase of the coordination number and neck growth is achieved by plastic deformation, and particle motion is negligible.

During the final stage, atmospheric air is trapped in the formation of cylindrical and spherical pores, and further densification of bubbly ice is driven by the pressure lag between the ice matrix and the air in the bubbles [8-11].

The transformation of porous permeable firn into impermeable bubbly ice is generally completed by 80-100m depth. The age of ice at this transition is about 100 years for the warmest sites and more than 2500 years for the coldest [12].Using ice cores obtained in Antarctica and Greenland, a detailed analysis of densification processes and snow, firn and ice structure can be carried out over a temperature range of -19°C to -57°C.

The potential significance of density profiles for glaciological studies was discussed by Lipenkov et al [13]. For example, during the firn-ice transition, the air inside the pores is progressively isolated from the atmosphere prevailing at the surface of the ice sheet. The air content in ice is directly related to the porosity, temperature and pressure at the time corresponding to this transition. As atmospheric pressure and altitude are linked by the hydrostatic equation, air content depends on the surface elevation of the ice sheet [14]. Another application of the study of the transformation of snow to ice is the dating of gases with respect to the ice.The age of the air enclosed in ice is of major interest in the study of the relationship between trace gases and climate [15]. The air is younger than the ice itself (the age of which corresponds to the time of the snow deposition at the surface) since the air is trapped well below the surface. Dating the air with respect to the ice implies knowing where the pore closure occurs in the firn. Another application is the determination of the rheological properties of ice from density measurements [13][17][16].

A number of empirical models describing the densification of snow and firn have been proposed [2][12][18-20]. They have been established and validated using the depth-density data from a great number of sites in Greenland and Antarctica.
The last few years have seen major progress in the understanding of the mechanisms which contribute to densification during hot-powder compaction. A geometrical theory of pressure sintering covering the continuous formation of particle contacts and the growth of the average contact area has been developed [1][21]. Densification is modelled by considering monosize spherical powders. The continuous increase in coordination is modelled by assuming the particle structure to be the result of the dense random packing of spheres with a radial distribution function. Densification is modelled by allowing each spherical particle to increase in radius around fixed centers. As the sphere grows, the number of bonds per grain and the average area of each contact increase. The coordination number Z_0 corresponding to the dense random packing of spheres is equal to 7.3 with D_0 (the relative density) equal to 0.64. The area of each contact is assumed to be equal to zero at D_0. For the final stage with closed pores, the densification is determined by the creep of the thick shell surrounding each hole [22].

Hot-isostatic pressing maps have been constructed for a number of materials. The dominant densification mechanisms were identified and densification rates were calculated as a function of pressure, temperature and powder characteristics [23]. It has been shown that power-law creep is the controlling mechanism in the second stage and for the first part of the final stage of the densification of firn and ice [24-25]. Newtonian creep becomes the dominant densification mechanism of bubbly ice as soon as the effective pressure, defined as the difference between the ice pressure and the pressure within bubbles, becomes lower than 0.3MPa [13][17].

The purpose of this work is to assess the approach proposed by Arzt [1] for the simulation of the depth-density profiles of firn and ice in polar ice sheets. Special emphasis is laid on the transition between the first and the second stage imposed by the values of the coordination number Z_0 and the contact area at D_0.

II.3 Density profiles in polar firn and bubbly ice.

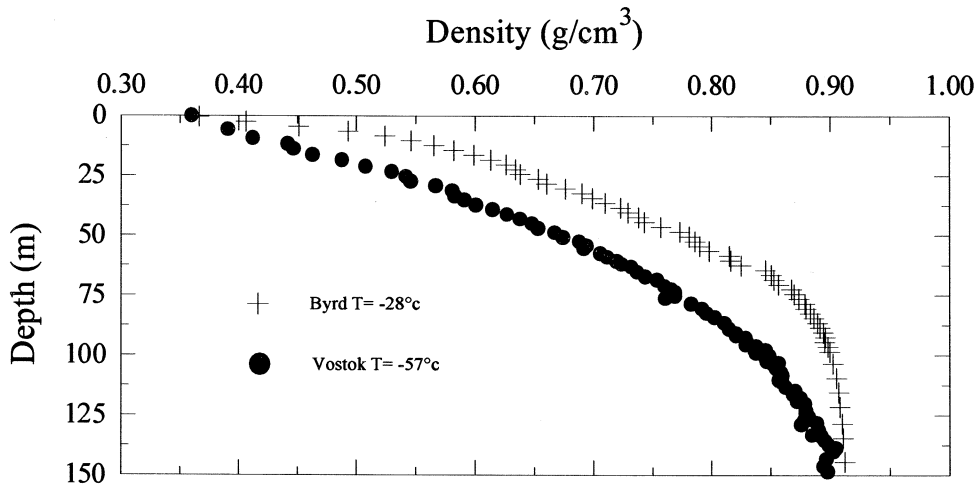
We will focus the analysis of densification profiles on two Antarctica sites: Byrd [26] and Vostok [27]. The main characteristics of these sites are given in table 1.

	De08	Site 2	D47	Byrd	Dome C	Vostok
Mean Surface Temperature (°c)	-19°c	-23.3°c	-25.4°c	-28°c	-54°c	-57°c
Accumulation rate ($g/cm^2/an$)	110	41	25	16	3.4	2.2
Load pressure at 0.55 g/cm^3 (MPa)	0.035	0.06	0.05	0.063	0.109	0.123
Location	66° 43' S 113° 11' E	76° 59' N 56° 04' W	67° 23' S 138° 43' E	79° 59' S 120° 01' W	74° 30' S 123° 10' E	78° 28' S 106° 48' E
References	[40]	[41]	this study	[26]	[42]	[27]

Table 1 : *Main characteristics of the studied sites in Antarctica and Greenland.*

Fig.1a gives the density profiles. For a given density, the pressure due to the ice load is higher at Vostok station than at Byrd. Table 1 shows the same results for other sites; for a given density of 0.55 g/cm3, the load pressure is higher for the coldest sites.

The effect of the accumulation rate is shown in Fig. 1b, which gives the relationship between the density and the age of ice. At Vostok, the transition between firn and ice, corresponding to the end of the pore closure process, is observed for a density of about 0.84 $g.cm^{-3}$. The age of the ice at this transition is around 2600 years [12]. At Byrd, the firn/ice transition is observed for a density of 0.825 $g.cm^{-3}$ and the age of ice is only 250 years [12].



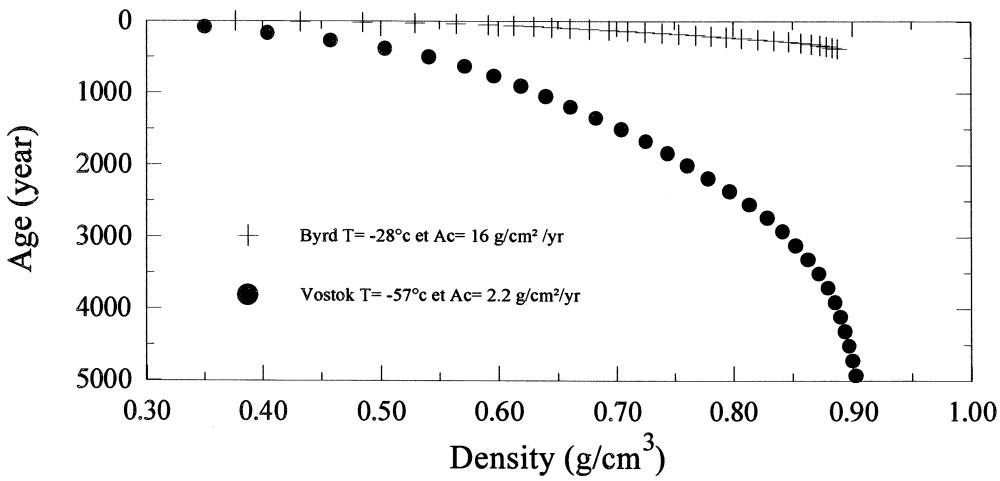


Figure 1 : *Depth-density (1.a) and time-density (1.b) profiles at Vostok and Byrd.*

Densification rates are deduced from the density-depth profile and are given by:

$$\frac{\dot{\rho}}{\rho} = \frac{d\rho}{\rho\, dt} = \frac{a_c}{\rho^2}\frac{d\rho}{dh}$$

Where h is the depth. and a_c the accumulation rate in g/cm²/year.

Fig. 2 gives the variation of the densification rate with density for the De08, Byrd and Vostok sites. The three stages of densification can be identified by the change of slope. In spite of the increase of the ice pressure in snow and firn with depth, the densification rate decreases with density. As shown below, this is due to the increase of the coordination number and the contact area as the density increases. So, the average contact pressure decreases with density. The effect of temperature is also clearly displayed by these data.

II.4 Equations governing densification of firn and bubbly ice.

Equations giving the densification rates of firn and bubbly ice are obtained by assuming that power-law creep is the densification control mechanism. For bubbly ice, calculations were therefore limited to conditions for which the effective pressure is higher than 0.3 MPa. i.e. to the first part of the final stage.The constitutive equation is :

$$\dot{\varepsilon} = A\ \sigma^n$$

where ε and σ are the equivalent strain rateand stress. A and n are respectively the creep constant and the stress exponent.

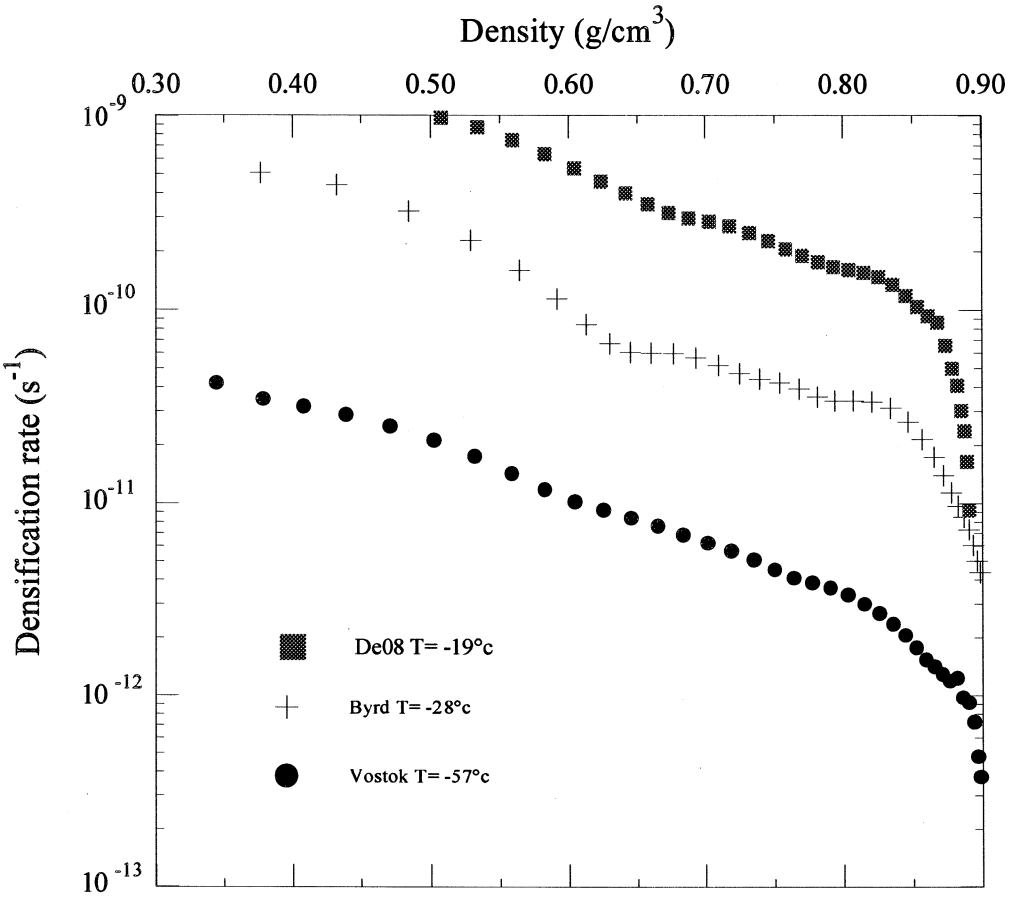


Figure. 2 : *Densification rate of firn as a function of density at Vostok, Byrd and De08.*

II.4.1 Second stage: firn (0.6 < D < 0.9)

Equations for the rate of densification D of firn of initial density D_0 are directly derived from the geometrical model developed by Arzt [1]. The densification rate of firn is given by :

$$\frac{dD}{dt} = 5.3\ A\ (D^2 D_0)^{1/3} \left(\frac{a}{\pi}\right)^{1/2} \left(\frac{P^*}{3}\right)^n \quad (1)$$

$$with \quad P^* = \frac{4\pi P}{aZD}$$

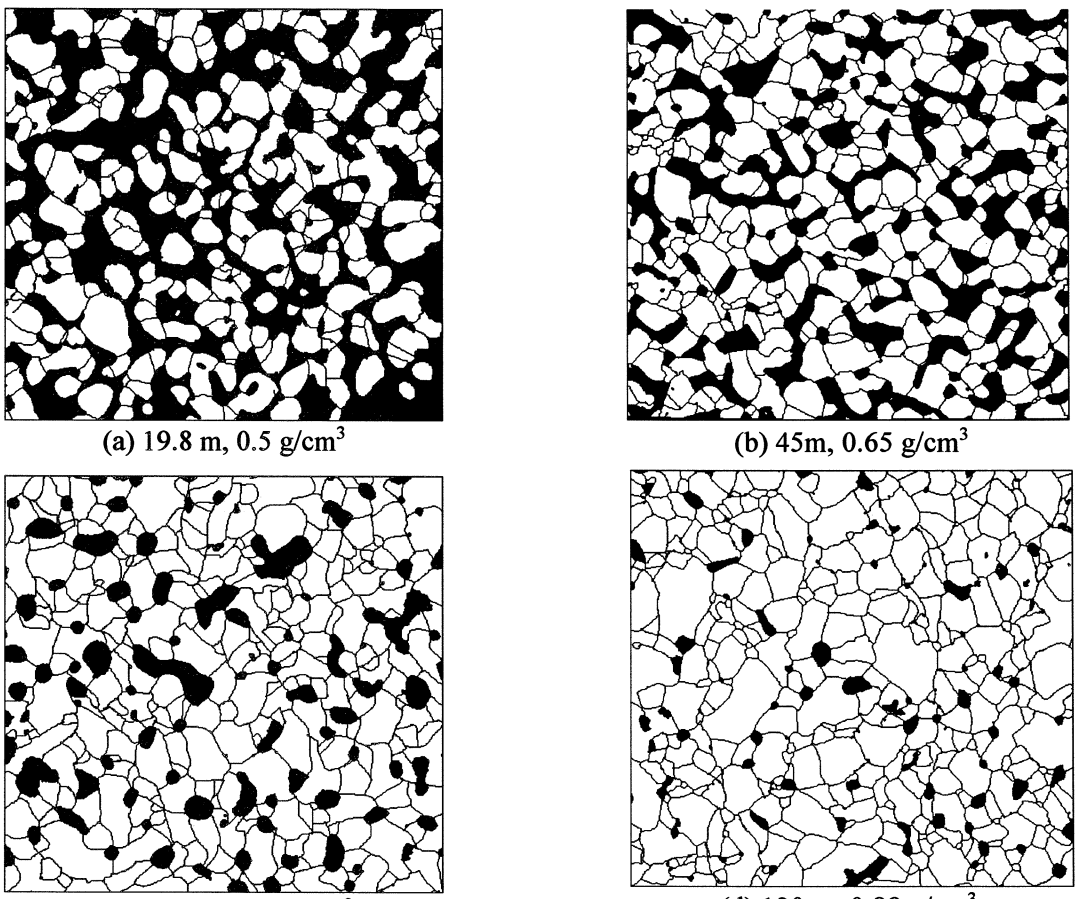
Where a is the average contact area in units of R^2 (R is the initial particle radius), P is taken equal to the ice load pressure, P* is the effective pressure acting on an average contact area, and Z the coordination number at the relative density D. The driving force due to surface tension is always very low compared to that resulting from the external pressure [28]. With a typical pore radius of 0.1mm., the pressure due to the

surface tension is of the order of 1kPa. i.e. very low compared to the ice pressure.
The stress exponent n of the flow law is taken to be equal to 3 [17]. The temperature dependence of the creep constant A is of the Arrhenius type with the activation energy equal to 60 kJ/mole.

We cannot use the approximation proposed by Helle et al. [29] which gives $Z_0 = 7.7$ with $D_0 = 0.64$ and $Z = 12$ when full density is reached. In the case of firn, the relative packing density is always lower than 0.64 and appears to be dependent on the site temperature [5]. We therefore need the more complete equations of Arzt [21] to calculate the variations of Z and a versus D (cf Appendix). To obtain the initial coordination number Z_0 for various value of D_0, we write that P_{eff} tends towards P as D tends towards 1 (dense material).

II.4.2 First part of the final stage: bubbly ice (0.9 < D < 0.95)

For the first part of the final stage, pores can be better regarded as cylinders than spheres. The ratio between cylindrical and spherical bubbles in ice decreases continuously decreasing below the pore closure depth. At Vostok station (East Antarctica), cylindrical bubbles are observed down to 150m (Fig.3) and modelling is limited to the first 125m.



(a) 19.8 m, 0.5 g/cm^3 (b) 45m, 0.65 g/cm^3

(c) 97.8 m, 0.84 g/cm^3 (d) 120 m, 0.88 g/cm^3.

Figure. 3 : *Binary images obtained by image processing of photographs obtained in reflected light from sections of the Vostok core.*

For the first part of the final stage, the effective pressure is higher than 0.3 Mpa [13]. Consequently, the stress exponent can be taken to be equal to 3 [30]. The densification rate is given by [22]:

$$\frac{dD}{dt} = 2\,A\,\frac{D(1-D)}{[1-(1-D)^{1/n}]^n}\left(\frac{2P_{eff}}{n}\right)^n \qquad (2)$$

The effective pressure is given by:

$$P_{eff} = P - P_b$$

where P_b corresponds to the pressure within bubbles. This pressure can be deduced from the conditions at the close-off (relative density D_c and atmospheric pressure P_c) and the Boyle-Mariotte equation. It is given by:

$$P_b = P_c\frac{D(1-D_c)}{D_c(1-D)}$$

II.5 Comparison with experimental data

Equations (1) and (2) giving the densification rate as a function of the effective pressure can be written as follows:

$$\frac{dD}{dt} = A\,f(D)\,P_{eff}^3$$

For the second stage, the effective pressure P_{eff} corresponds to the ice load pressure P.
The values of f(D) for several sites in Antarctica and Greenland (cf table 1) were calculated (fig.4). P_{eff} and dD/dt were directly deduced from the density profile. The variation of the constant A with temperature is assumed to be of the Arrhenius type with the activation energy Q equal to 60kJ/mole. The constant A at -28°C, was obtained from densification data of bubbly ice at Byrd Station and using equation (2) for cylindrical pores. The value of $1.3\times10^{-9}\,MPa^{-3}s^{-1}$ found is comparable to that deduced from mechanical tests on polar ice [30].

Equations (1) and (2) for firn and bubbly ice were used to model the variation of f(D) (Fig. 4). Calculations were done with $D_0 = 0.57$.

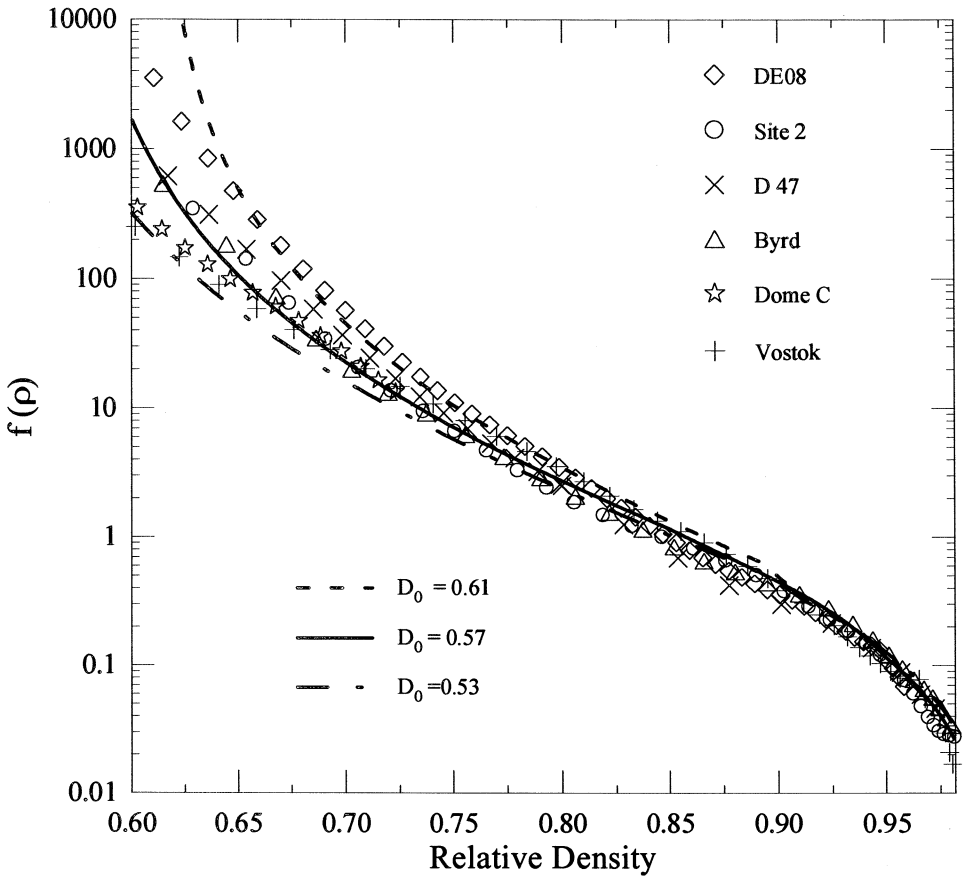


Figure.4 : *Profile of the function f versus relative density for six sites from Greenland and Antarctica (tab.1). The theoretical curves giving the variation of f(D) with density were obtained for three values of D_0.*

The experimental data agree fairly well with the predictions of the theory of densification behavior of Arzt [1] and Wilkinson and Ashby [22]. Small deviations from the theoretical curve are, however, observed at the beginning of the second stage. On the other hand, the initial density D_0, which gives the best fit with experimental data, is less than that corresponding to the dense random packing of monosize spheres. As shown in Fig.4, variations of D_0 between 0.53 and 0.60 are necessary to reproduce the densification profile of firn in the temperature range of -19°c to -55°C. Note that D_0 appears to decrease with temperature. The simulations of the density/depth profiles from the Arzt model at Vostok and Byrd stations are given in Fig.5. The densities predicted by the model agree well with those determined in the field with $D_0 = 0.53$ for Vostok and $D_0 = 0.57$ for Byrd.

The value of $D_0 = 0.64$, deduced assuming a dense random packing of monosize spheres for the initial particle structure, appears too high for polar firn. The distribution of particle size and shape affects the value of the parameters D_0 and Z_0 [31]. But, a higher value of D_0 is expected with spherical particles of different sizes [32].

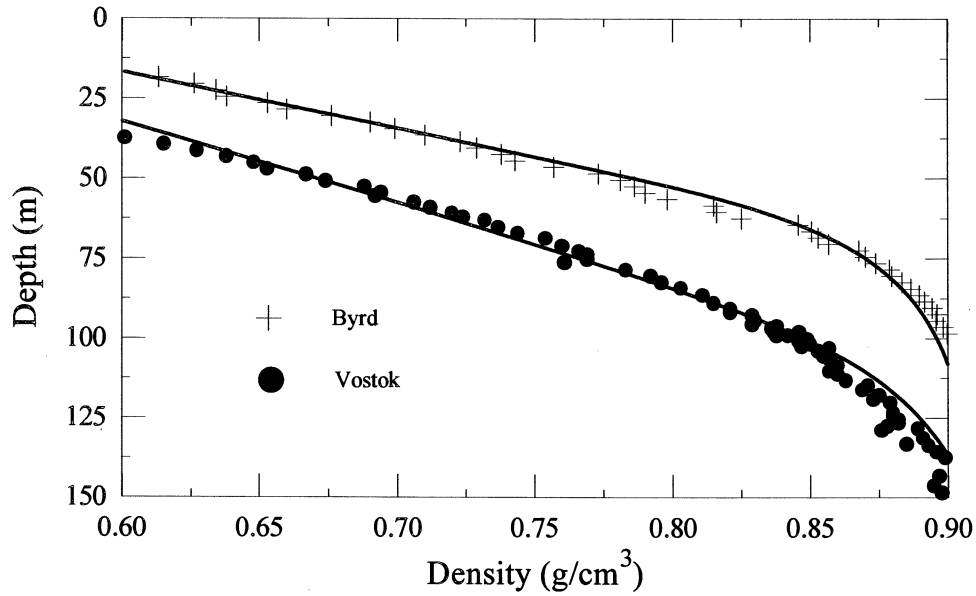


Figure. 5 : *Depth-density curves deduced from equation (1) and (2) for Vostok (D_0=0.53) and Byrd (D_0=0.57) compared with measured values.*

Variations of packing density within a compact powder are generally observed. Low density regions containing large pores can develop during the early stage of sintering as a result of non-uniform densification. The non-uniform structure of firn is illustrated in Fig.3. The average contact area between ice crystals is significant at the density corresponding to the theoretical initial density D_0. Some grains, without any contact with pores, can be seen in the two-dimensional structure of firn given in Fig.3.

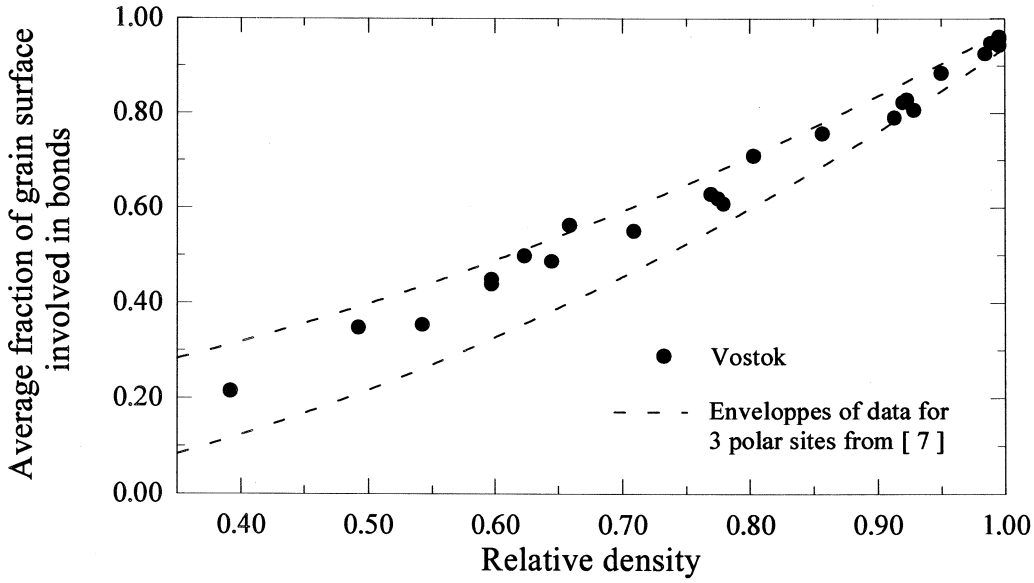


Figure. 6 : *Average fraction of the surface of crystals involved in bonds at Vostok, and enveloppes of data for three other polar sites from Alley and Bentley [7].*

The evolution with density of the average fraction of the surface area of grains involved in bonds at Vostok (Fig.6) complements this result and is in agreement with data obtained by Alley and Bentley [7]. With the model of Artz, densification by power-law creep is supposed to occur as soon as the dense packing of spheres is reached. Particle sliding should occur only in the first stage of densification, and should not modify the surface of grains involved in bonds. Results given in Fig.6 suggest that densification by power-law creep occurs locally at the early stage of compaction. On the other hand, grain boundary sliding can occur in microregions or between agglomerates. The packing density D_0, which gives the best fit with the theory, correponds to the end of grain-boundary sliding as a significant densification mechanism. As a result, the theoretical maximum packing density cannot be reached.
With the geometrical model of Arzt [1], figure 6 suggests that the particle should contain more than one grain, in order to satisfy the condition of a zero contact area between particle at D_0.

The observed variation of D_0 with sites would also result from the competition between grain boundary sliding and power-law creep. The comparison of density profiles as a function of depth shows that the depth corresponding to the relative density of 0.6 increases when the mean annual temperature of the site decreases [33]. For a decrease of -40°C of the mean annual temperature (i.e between Vostok and De08 sites), the ice load pressure corresponding to the relative density of 0.6 is multiplied by around 4 (Tab.1). This behaviour is well reproduced by the model of densification by grain boundary sliding established by Alley [4] for the first stage of densification. Since grain-boundary sliding is proportional to stress and the exponent of the power-law creep is equal to 3, the density D_0 corresponding to the transition between the first and the second stage should decrease with temperature. This is in agreement with results given in Fig.4. Moreover, Benson [5], who measured directly the "critical density" between densification stages, observed a range of values from 0.62 to 0.56, corresponding to a temperature range from -16°C to -30°C.

II.6 Grain growth in snow, firn and ice

Crystal size in snow, firn and shallow ice increases with time i.e. with the age of the ice [3] [6] [34-36]. This process is driven by the reduction in grain-boundary area as the grain size increases. With regard to pore and bubble drag, there is evidence that grain growth rates in isothermal snow, firn and ice are similar [3] [35]. From Alley et al. [36], bubbles in polar ice slow grain growth by about 10%. This reduction could not be detected by in situ measurements, due to natural variability. Since the grain growth rate does not significantly change from firn to ice, porosity should have little effect on grain growth in firn. This may be due to the high vapor pressure of ice, which allows necks to exhibit high mobility. Grain growth in firn would then be limited by boundary migration rather than by neck growth [36].
Since only dislocation creep is involved in the deformation of polar ice [30] [37], grain growth should not affect the kinetics of densification in bubbly ice.

II.7 Conclusion

The depth-density profiles of firn in polar ice sheets can be reproduced with the model developed by Arzt [1] for the densification behaviour of an irregular packing of monosize spheres. The value of the density D_0 corresponding to the beginning of densification by power-law creep is lower than that the value obtained with the dense random packing of spheres. Non-uniform densification during the first stage could explain

this behavior.
Variations of D_0 with sites could result from the competition between densification by grain-boundary sliding and densification by power-law creep. The transition between these two processes being dependent on the overall stress, variations of the density D_0 with the site temperature is expected.
The grain growth rate in isothermal snow, firn and bubbly ice is similar. Pore and bubble drag is therefore not significant. Due to the preponderance of power-law creep as a densification mechanism, grain growth does not directly affect the densification of firn.

II.8 Appendix : Average contact area (a) and coordination number (Z) versus relative density (D).

The modelling of the particle geometry and calculations are from Arzt [1] and [21]. Powder particles are assumed spherical and of a single size, and the initial geometry approximates that of a random dense packing.The treatment of homogeneous densification is facilitated if, instead of letting the centre-to-centre distances shrink, we let the particles grow around their fixed centre.
The new particle radius R' (in units of the initial particle radius R) after fictitious growth is given by:

$$R'(D) = \sqrt[3]{\frac{D}{D_0}} \qquad (A.1)$$

After growth to this new radius, some particles overlap. The number of these overlaps can be calculated using the results of Scott [38] and Mason [39] who have published the "Radial Density Function"(RDF) for random dense packing. The average number of sphere centres located within radius r = 2R' from the reference sphere is equal to the average coordination number Z and:

$$Z(D) = G(2R') = Z_0 + c(R' - 1) \qquad (A.2)$$

With G(r) integrated "Radial Density Function".

Moreover, the overlap induces an excess volume of material, which is distributed uniformly over those parts of the sphere surfaces that are not taken up by the contacts. So, the new mean radius of the truncated sphere R'' (in units of the initial particle radius R) can be deduced from the volume conservation equation.

$$R'' = R' + \frac{4Z_0(R' - 1)^2(2R' + 1) + c(R' - 1)^3(3R' + 1)}{12R'[4R' - 2Z_0(R' - 1) - c(R' - 1)^2]} \qquad (A.3)$$

The average contact area a (in unit of R^2) is obtained by averaging over all existing contacts: Z_0 contacts of maximum size and some progressively smaller ones. This average area is:

$$a(D) = a(R'') = \frac{\pi}{3ZR'^2}\,[3(R''^2 - 1)Z_0 + R''^2\, c(2R'' - 3) + c] \qquad (A.4)$$

Acknowledgements

This work was supported by PNEDC (Programme National d'Etude de la Dynamique du Climat) CNRS, and by the CEC (Commission of European Communities) Environment Program.
We acknowledge Russian Antarctic Expeditions, US NSF (Division of Polar Programs) and IFRTP for their logistic support at Vostok station. We thank A.Manouvrier for the ice drilling and M.Gay for image processing.

References

[1] E. Arzt, *Acta Metall.* **30** (1982) 1883.
[2] D.L. Anderson and C.S. Benson, Ice and Snow, W.D. Kingery (M.I.T. Press, Cambridge,1963).
[3] A.J. Gow, in Snow Mechanisms, Proceedings of the Grindelwald symposium, April 1974, edited by IAHS Publ. 114 (1975) 25.
[4] R.B. Alley, *J. Phys.* **48** (1987) 249.
[5] C.S. Benson, *SIPRE Res. Rep.* **70** (1962) 76.
[6] A.J. Gow, *J. Glaciol.* **8** (1969) 241.
[7] R.B. Alley and C.R. Bentley, *Ann. Glaciol.* **11** (1988) 1.
[8] H. Bader, *CRREL Res. Rep.* **141** (1965) 1-16.
[9] P. Pimienta, Ph.D. thesis, LGGE (1987)
[10] A.N. Salamatin and V.Y. Lipenkov, *Mem. Nat. Inst. Polar Res.* **37(3)** (1993) 265.
[11] N. Maeno and T. Ebinuma, *J. Phys. Chem.* **87** (1983) 4103.
[12] J-M. Barnola et al., *Tellus* **43B** (1991) 83.
[13] V.Y. Lipenkov, A.N. Salamatin, and P. Duval, in press.
[14] P.Martinerie, V.Y. Lipenkov, D. Raynaud, J. Chappelaz, N.I. Barkov, and C. Lorius, *J. Goephys. Res.* **99** D5 (1994) 10565.
[15] D. Raynaud, J. Jouzel, J.-M. Barnola, J. Chappelaz, R.J. Delmas, and C. Lorius, *Science* **259** (1993) 926.
[16] A.N. Salamatin, V.Y. Lipenkov, K.E. Smirnov, and Y.V. Zhilova, *The Antarctic (the committee Reports)* **24** (1985) 94.
[17] P. Pimienta and P. Duval, *Ann. Glaciol.* **12** (1989) 206.
[18] H. Bader, *CRREL Res. Rep.* **108** (1962).
[19] K. Kojima "Antarctic snow and ice studies." (American Geophysical Union, Washington, 1964).
[20] M.M. Herron and C.C Langway, *J. Glaciol.* **25(93)** (1980) 373.
[21] H.F. Fischmeister and E. Arzt, *Powder Metall.* **26** (1983) 82.
[22] D.S. Wilkinson and M.F. Ashby, *Acta Metall.* **23** (1975) 1277.
[23] M.F. Ashby "Sintering and isostatic pressing diagrams" and "Software for constructing maps for sintering and hot isostatic pressing" (Cambridge University Engineering Department, Cambridge 1990).
[24] E. Arzt, M.F. Ashby and K.E. Easterling, *Metall. Trans. A* **14A** (1983) 211.
[25] D.S. Wilkinson, *J. Glaciol.* **34(116)** (1988) 40-45.
[26] A.J. Gow, *CRREL Res. Rep.* **197** (1968).
[27] N.I Barkov, *Materialy Glyatsiologicheskikh Issledonaniy. Khronika. Obsuzhdeniya* **22** (1973) 77.
[28] N. Maeno, *Mem. Nat. Inst. Polar Res. Spec. Issue* **24** (1982) 204.

[29] A.S. Helle, K.E. Easterling and M.F. Ashby, *Acta Metall.* **33(12)** (1985) 2163.
[30] P. Duval and P. Castelnau, *J. Phys. (Paris) Colloq. C3* **5** (1995) 197.
[31] D. Bouvard and M. Lafer, in Proc. 2nd Int. Conf. on Hot Isostatic Pressing, Gaithersburg,Maryland, American Society of Metals (1990) edited by R.J Schaefer and M. Linzer.
[32] N.D. Aparicio and A.C.F Cocks, *Acta Metall. Mater.* **43** (1995) 3873.
[33] H. Nishimura, N. Maeno and K. Satow, *Mem. Nat. Inst. Polar Res. Spec. Issue* **29** (1983) 149.
[34] H. Narita, N. Maeno and M. Nakawo, *Mem. Nat. Inst. Polar Res. Spec. Issue* **10** (1978) 48.
[35] P. Duval, *Ann. Glaciol.* **6** (1985) 79-82.;
[36] R.B. Alley, J.H. Perepezko and C.R. Bentley, *J. Glaciol.* **32(112)** (1986) 415.
[37] R.B.Alley, *J. Glaciol.* **38(129)** (1992) 245.
[38] G.D. Scott, *Nature* **194** (1962) 956.
[39] G. Mason, *Nature* **217** (1968) 733.
[40] D.M. Etheridge and C.W. Wookey in Proc. of the III Int. Workshop on ice core drilling technology, Grenoble, oct. 1988 in *Ice Core Drilling* (1989)
[41] C.C Langway, *CRREL Res. Rep.* **77** (1967)
[42] R.B. Alley, *Institute of Polar Studies Report* **77** (1980)

II.9 Conclusion

Les profils de densité expérimentaux mesurés dans le névé polaire sont très bien reproduits par le modèle de densification utilisant la géométrie f(ρ) basée sur l'empilement irrégulier de sphères de même rayon développée par Arzt (1982). De même pour la glace bulleuse, dans la limite où le fluage-dislocation non-linéaire reste le mécanisme dominant, la géométrie des pores cylindriques selon Wilkinson est en parfait accord avec les données expérimentales.

L'intérêt d'un modèle physique de densification basé sur une description géométrique du milieu poreux par rapport à un polynôme reproduisant les variations globales de f(ρ) (Barnola et al. 1991) est la possibilité de modéliser les différences suivant les sites de cette fonction par des variations du paramètre du modèle D_0. D'après l'analyse des profils expérimentaux de densité, Benson (1962) montre que la densité à la transition neige-névé (D_0) varie effectivement suivant les sites. D'autre part, ce paramètre a une signification physique; il représente la densité où le mécanisme de densification par déformation plastique devient prépondérant par rapport au glissement au joint de grain. Par extension, ce changement de mécanisme est caractéristique de la transition neige-névé. La transition neige-névé correspond donc à la transition entre les stades initial et intermédiaire associés classiquement au frittage des poudres céramiques ou métalliques. La transition neige-névé va être étudiée plus en détail dans le paragraphe suivant.

Il existe pour le névé des données sur la structure du milieu et notamment sur les surfaces de contact obtenues par analyse d'images (chapitre II). Ces données vont permettre de justifier, indépendamment des profils de densités, de l'utilisation de la description géométrique d'Arzt (1982) (cf § IV.) dans le cas particulier du névé polaire.

Enfin, cette étude a permis de montrer que la densification naturelle du névé est un moyen de validation performant des modèles développés pour le pressage isostatique à chaud dans le domaine des céramiques et des métaux. Les faibles pressions appliquées et les temps caractéristiques très longs (quelques centaines d'années) de la densification naturelle du névé, ouvre un champ d'investigation exceptionnel à la modélisation.

III. Transition neige-névé

III.1 Définition de la transition neige-névé

Pour définir la transition neige-névé, il faut aussi décrire la densification de la couche de neige. Dans la zone de surface les effets conjugués du gradient thermique, de l'action mécanique du vent et des gradients importants des énergies de surface vont modeler la géométrie des particules qui vont ensuite dans les couches inférieures se tasser puis se fritter entraînant ainsi la densification du matériau. A ce titre, la zone comprenant les quelques mètres proches de la surface est peut-être un moyen de relier les paramètres climatiques de la surface et les différences de structure observées à la transition neige-névé (variation de D_0) ou même à plus forte profondeur dans la zone de fermeture (variation de la densité à la fermeture des pores).

Nous limiterons cette étude à la densification de la neige à partir de la profondeur (quelques mètres) où les gradients de températures sont négligeables. Le matériau initial est alors considéré comme un empilement de particules (formées de un ou plusieurs cristaux), sans cohésion entre elles au même titre qu'une poudre céramique avant toute étape de tassement, de compactage ou de frittage. Dans un premier temps, les particules sont supposées avoir des formes et des tailles invariables avec le site. En partant de ces hypothèses, nous avons essayé d'expliquer les différences observées entre les sites, et en particulier au niveau de la transition neige-névé.

La neige isotherme couvre toute la zone de densité où le mécanisme de densification prépondérant est le réarrangement des grains par glissement au niveau des joints (Bader 1960 et 1962 ; Nishimura et al. 1983; Alley 1987a). La neige est caractéristique de la première étape de la densification des poudres par tassement.

Cette étape initiale a été très largement étudiée dans le domaine des céramiques et des métaux, car généralement, c'est l'étape qui permet d'obtenir le compact qui est ensuite fritté par pressage et chauffage. Cependant, la plupart de ces études se limitent au problème théorique de l'empilement des grains et à la densité de l'empilement maximum qui en découle (Scott 1960 ; Mc Geary 1961 ; Mason 1968). Aparicio et Cocks (1995) reprennent les différentes approches permettant de modéliser l'empilement de sphères. L'objectif général de ces études est la réalisation d'empilement le plus dense possible en jouant sur la forme ou la distribution de la taille des grains, pour qu'ensuite le frittage soit le plus efficace possible. A partir de l'empilement obtenu par le tassement à froid, une pression et/ou une température élevée sont appliquée pour commencer le frittage véritable de la poudre.

Le modèle géométrique d'Arzt (1982) se situe dans cette ligne d'études où les étapes de tassement et de frittage (ou de compactage) sont bien découplées et où les mécanismes physiques induisant une densification du matériau n'agissent pas simultanément. Son modèle de densification débute avec un empilement de sphères de même taille ayant une densité relative de 0.64 correspondant à la structure décrite par les travaux sur les empilements de Scott (1960) et Mason (1968). Les surfaces des contacts entre les sphères à cette densité initiale sont nulles (pas de formation de contact pendant le tassement), et le glissement des sphères entre elles est négligé pendant le frittage.

Dans le cas des couches de surface des calottes polaires, la problématique est différente car la zone de neige correspondant au tassement est soumise à une température élevée et à l'effet de la pression de la colonne de neige située au-dessus. Cette étape ne se limite donc pas à un simple réarrangement géométrique de l'empilement par glissement au niveau des contacts, mais il existe localement des zones où ces contacts entre grains se déforment plastiquement, entraînant la formation de nouveaux joints de grains. Ce mécanisme

local de déformation des zones de contact entraîne une augmentation visible des surfaces des joints de grains dans la zone de densité correspondant à la neige (cf Fig.6). Cette augmentation des surfaces en contact n'est pas liée au réarrangement par glissement qui par définition ne crée pas de nouvelles interfaces.

Dans la neige, la densification par déformation plastique débute à un niveau local bien avant la densité de l'empilement maximum telle qu'elle est définie par Arzt (1982). Cette déformation plastique locale a deux effets:

+ la création d'un empilement moins dense, la compacité maximum théorique (0.64) n'est pas atteinte dans le cas du névé. Cet effet peut expliquer les faibles valeurs de D_0 obtenues pour le névé. A ce sujet, il faut noter la valeur de l'empilement maximum de sphères (0.57) obtenue par la simulation numérique d'Aparicio et Cocks (1995), et cela en particulier pour une dispersion de la taille équivalente à celle observée dans le névé. Ces deux facteurs font que les valeurs de D_0 bien que faible au sens d'Arzt restent tout à fait plausibles.

+ la particule sphérique équivalente à celle utilisée dans le modèle d'Arzt (1982) est certainement composée de plusieurs cristaux formant un agrégat (pouvant être aussi du en partie à la métamorphose des flocons dans la couche de surface). En conséquence, l'évolution de la surface de contact entre cristaux obtenue expérimentalement n'est plus directement équivalente à celle modélisée entre les particules sphériques. La différence d'échelle entre la particule modélisée et le cristal de glace, ainsi que l'exploitation des données de structures sur le névé seront étudiées plus en détail dans le § IV.

La fin de l'étape de tassement (i.e : le passage de la neige au névé) est associée au changement de mécanisme de densification ; la déformation plastique par fluage dislocation non-linéaire devient alors prépondérante.

III.2 Densité à la transition neige-névé : D_0

La transition neige-névé provient donc de la compétition entre le réarrangement par glissement des grains et la déformation plastique des zones de contact. La densité D_0 de cette transition est définie comme la densité limite entre les deux mécanismes. Après avoir décrit les variations expérimentales de D_0, nous essaierons de comprendre l'origine de celles-ci à partir de la cinétique des deux mécanismes en compétition.

III.2.1 Observation des variations de D_0 en fonction des sites

a) Utilisation du modèle de densification :

La densité D_0 peut être obtenue grâce à la modélisation en ajustant la valeur de D_0 pour reproduire au mieux les profils expérimentaux de densité. C'est la démarche suivie dans le § II, et les valeurs de D_0 semblent diminuer avec la température : 0.53 à Vostok (-57°C) et 0.61 à De08 (-19°C). Mais ces variations de D_0 ne sont pas systématiques et certains sites ayant pourtant des températures moyennes différentes de 15°C ne nécessite pas de changement de D_0 pour reproduire convenablement le profil de densité (cf Fig.4).

b) Observations directes sur les profils de densité :

Comme D_0 correspond à un changement de mécanisme de densification au niveau global, et que ces mécanismes ont des vitesses de densifications différentes, il doit être possible d'obtenir la valeur de D_0 directement à partir des profils expérimentaux de densité (Benson 1962). Benson (1962) observe une diminution de D_0 avec la température (3 sites du Groenland : Station 1-0, 2-100, 2-200), mais il signale aussi qu'un changement de température a des répercussions indirectes complexes sur l'accumulation, la charge, le grossissement des grains ...

Les données expérimentales ne sont pas suffisantes pour établir des corrélations avec l'ensemble des phénomènes pouvant influencer la valeur de D_0. Par contre, il se dégage des quelques données expérimentales à notre disposition, une relation très marquée entre D_0 et la température moyenne annuelle des sites. (cf Fig.IV.2).

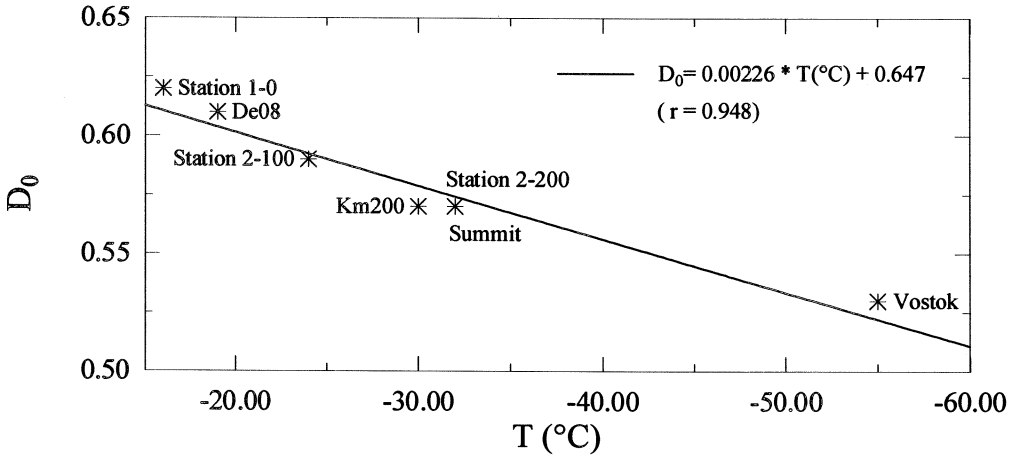


Figure IV.2 : *Relation expérimentale entre la température et la densité à la transition neige-névé (D_0).*

Nous avons essayé d'expliquer dans le paragraphe suivant les principaux effets de la température sur la densité à la transition neige-névé, à travers la compétition entre les cinétiques de déformation associées au glissement aux joints de grains et au fluage dislocation non-linéaire.

III.2.2 Effet de la température sur les cinétiques des processus de déformation

Au niveau d'un contact, à une température T donnée et à un état de contrainte σ, les vitesses de déformations associées au glissement au niveau des joints de grains (ε_g) et au fluage non-linéaire par mouvement de dislocations (ε_f) s'écrivent :

$$\dot{\varepsilon}_g = \frac{\sigma}{\nu(T)} \qquad Avec \quad \nu(T) = \nu_0 \exp\left(\frac{E_g}{kT}\right)$$

$$\dot{\varepsilon}_f = A(T)\ \sigma^3 \qquad Avec \quad A(T) = A_0 \exp\left(\frac{-E_f}{kT}\right)$$

La température agit directement sur la constante de la loi de Glen, mais les énergies d'activation associées aux deux mécanismes sont différentes. Alley pour le glissement aux joints de grains propose 42 kJ/mole, tandis que l'énergie d'activation associée au fluage dislocation est égale à 60 kJ/mole (énergie d'auto-diffusion de la glace). Cette différence d'énergie d'activation est compatible avec la faible valeur de l'énergie d'activation de la diffusion à travers le joint de grain (observées par exemple au niveau du grossissement des grains) ; Hobbs (1974) propose un facteur 2/3 entre l'énergie d'activation de la diffusion à travers le joint de grain et celle de la diffusion en volume.

D'autre part, la température agit aussi indirectement sur la contrainte. En effet, σ est proportionnel à la charge liée à la colonne de névé, et cette charge est elle-même fonction de la température du site et de l'accumulation (Nishimura et al. 1983). Même si l'accumulation augmente généralement avec la température, de fortes variabilités spatiales, non reliées à la température sont observées (Fortuin et Oerlemans 1990). Le modèle de densification par glissement aux joints de grains de Alley (1987a) permet de rendre compte de l'augmentation de la charge avec la diminution de la température du site en liaison avec une augmentation de la viscosité.

Pour étudier la compétition entre les deux mécanismes à deux températures différentes données (T_1 et T_2), nous avons calculé pour chacun des mécanismes le rapport des vitesses de déformation entre T_1 et T_2 à une densité donnée voisine de la transition neige-névé. Pour rendre compte des deux effets de la température décrits ci-dessus, nous avons calculé le rapport des vitesses pour un effet de température direct seul et pour un effet de contrainte seul. Par exemple, pour une différence de température très marquée entre un site chaud à -20°C et un site froid à -50°C :

+ Effet direct de la température :

Pour un changement de température de -20°C à -50°C, les rapports des vitesses de déformation par glissement et par fluage-dislocation sont respectivement de 1/14.6 et 1/46.3. La vitesse de déformation par fluage-dislocation a diminué environ 3 fois plus vite pour la même différence de température.

+ Effet de la contrainte (charge liée à la colonne de névé) :

A température constante, la cinétique de la déformation liée au glissement au joint de grain est linéaire avec la pression alors que celle liée au fluage dislocation varie avec la puissance 3 de la charge. D'après les résultats expérimentaux (cf Tab.1), la charge dans la zone de transition est environ 3 fois plus élevée dans le site froid (-50°C) que dans le site chaud (-20°C). Pour les deux même sites que précédemment -20°C et -50°C, le rapport des vitesses de déformation par glissement et par fluage-dislocation est respectivement de 3 et 27. La vitesse de déformation par fluage-dislocation a augmenté environ 9 fois pour la même augmentation du niveau de contrainte (lié à T).

La première constatation est que les deux effets de la température (effet direct et indirect à travers σ) s'opposent. Les deux effets favorisent des mécanismes de déformation différents, et cela avec des facteurs comparables sur les rapports des vitesses de déformation. En prenant en compte les deux effets contraires,

la vitesse de déformation par fluage non-linéaire a diminuée 3 fois moins vite que celle par glissement aux joints de grains. Grâce à ce raisonnement effectué à une densité donnée, et en tenant compte du fait que les rapports des contraintes et des températures à une autre densité voisine de la transition neige-névé seront identiques, on peut conclure que localement la déformation par fluage non-linéaire débutera à des densités plus faibles dans un site très froid que dans un site très chaud.

Au niveau macroscopique, compte-tenu des résultats précédents au niveau local, la valeur de D_0 pour laquelle le mécanisme de densification par fluage non-linéaire deviendra prépondérant sera plus faible pour les sites très froids. Ce raisonnement permet d'expliquer qualitativement les observations des variations de D_0 entre Vostok (-57°C et $D_0 = 0.53$) et De08 (-19°C et $D_0 = 0.61$).

Par contre, pour des écarts de température moins importants, les effets directs de la température et les effets de la contrainte peuvent se compenser et le raisonnement grossier précédent ne permet pas de conclure quant à l'existence d'une évolution systématique de D_0 avec la température dans cette gamme de variation. Par exemple, la variabilité spatiale (non liée à la température) de l'accumulation entraînant une variabilité de la charge, les conclusions précédentes sur l'évolution de D_0 avec la température ne sont plus possibles. Les faibles variations non systématiques de D_0 observées pour les sites entre -25°C et -35°C (cf Fig.4) sont alors difficilement explicables, et nous continuerons à utiliser la valeur moyenne de 0.57 pour tous ces sites.

IV. Evolution de la structure pendant la densification

Le modèle géométrique de densification d'Arzt (1982) est basé sur l'évolution du nombre (Z) et de la taille (a) des contacts entre particules. Dans le cas du névé, les profils de densité ont permis de valider la description géométrique directement au niveau de la fonction $f(\rho)$ (cf Fig.4). Nous allons essayer maintenant de tirer parti des résultats expérimentaux obtenus sur la structure du névé (chapitre II), pour comparer directement l'évolution de la structure pendant la densification selon Arzt (1982) à celle effectivement observée dans le névé.

IV.1 Paramètre de structure : β

En premier lieu, nous avons essayé de déterminer le paramètre de structure adapté à une comparaison entre le modèle et la structure du névé. En effet, les paramètres du modèle (Z et a) sont représentatifs du milieu 3D, alors que l'analyse d'image, réalisée sur des sections du névé, fournit des paramètres 2D. La stéréologie permet de passer des données 2D à des paramètres 3D, mais elle introduit une étape supplémentaire entre la structure mesurée et la comparaison avec le modèle. Cette étape est une source importante d'erreurs, car elle nécessite des hypothèses très fortes sur la géométrie des objets.

Nous avons donc opté pour le choix d'un paramètre de structure issue de la mesure 2D, représentatif directement du milieu 3D et intégrant les variations de Z et a du modèle. Ce paramètre β est le rapport entre

la surface de contact entre les grains et la surface totale de ces grains. Suivant les notations du chapitre II, β s'écrit :

$$\beta = \frac{S_v(g-g)}{S_v(g-g)+S_v(g-p)}$$

Le calcul de ce paramètre β à partir des résultats d'analyse d'image a été explicité dans le chapitre II, et il ne nécessite pas d'hypothèses contraignantes sur la géométrie des objets (uniquement l'hypothèse d'un milieu homogène et isotrope).

D'autre part, β se calcule aisément à partir du modèle d'Arzt (1982) ; en effet la surface (a) d'un contact est exprimée directement par unité de surface de la particule (a/R^2 cf Appendix du § II). Le nombre Z moyen de ces contacts par particule est connu, et toutes les particules ont la même taille (R). β à partir des paramètres du modèle s'écrit alors :

$$\beta = \frac{a\ Z}{4\ \pi}$$

Remarque : Pour le calcul de la surface totale de la particule selon Arzt, nous supposerons comme dans son modèle que les particules restent sphériques et de même taille sur toute la gamme de densité.

Le paramètre β est bien adapté à une comparaison entre les structures modélisées et expérimentales, car il englobe à la fois les variations de a et celle de Z. Cependant le paramètre (1-β), qui correspond au rapport de la surface libre (surface grain-pore) sur la surface totale, est encore plus intéressant car il est beaucoup moins influencé par la croissance des grains. En effet, contrairement à la surface des contacts entre grains qui est modifiée par le grossissement (la force motrice du grossissement étant la diminution des surfaces des joints de grains), la surface libre n'est influencée que par la densification du névé. Ramené au grain moyen (1- β) correspond au pourcentage de la surface en contact avec un pore.

IV.2 Comparaison des structures

Nous utiliserons pour cette comparaison les résultats expérimentaux de Vostok (Bh7) et de Km200, et des valeurs respectives de D_0 de 0.53 et 0.57 permettant de modéliser convenablement les profils de densité. De plus, nous ne prendrons pas en compte l'influence du grossissement des grains sur les surfaces spécifiques grain-grain.

➡ Particule selon Arzt équivalente à un agrégat de grains :

Une comparaison brutale des résultats (Fig.IV.3), nous montre une différence très importante dès le début de la modélisation (transition neige-névé à D_0). Alors que la surface en contact initiale est nulle pour le modèle d'Arzt (1982) à D_0, plus de 40% de la surface des grains est impliquée dans des contacts avec

d'autres grains. Ce résultat montre, comme les observations directes des structures 2D (cf Fig.3), que la particule au sens d'Arzt est certainement constituée par un agrégat de plusieurs grains. Comme nous l'avons vu précédemment, la formation de ces zones de contact entre grains avant la transition neige-névé est liée à deux mécanismes :

+ la métamorphose des flocons de neige dans les tous premiers mètres, $\beta \sim 20$ % après cette première zone. (Alley 1987b et Alley et Bentley 1988).

+ la déformation plastique par fluage non linéaire au niveau local, avant d'atteindre la transition neige-névé (D_0).

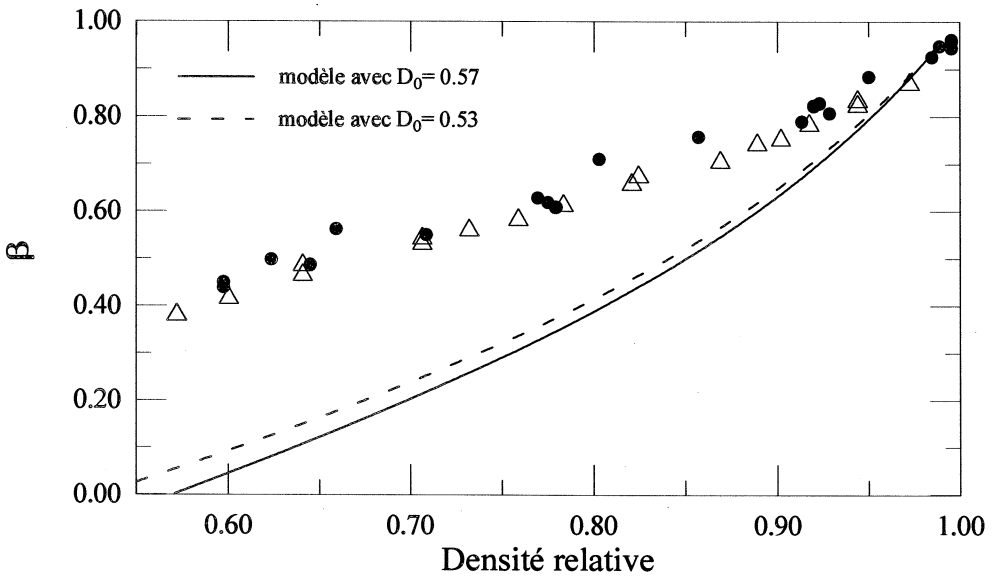


Figure IV.3 : *comparaison entre les valeurs de β selon Arzt (contact entre particules) et mesurées expérimentalement (contacts entre grains) à (●) Vostok (Bh7) et (Δ) Km200.*

La particule est donc formée de plusieurs grains, mais rigoureusement nous ne pouvons pas savoir combien (problème de passage 2D-3D pour connaître la surface et le volume d'un grain). Nous allons donc raisonner sur la surface spécifique des particules, et pour cela travailler avec les surfaces spécifiques grain-pore, puis avec (1- β). En effet, à D_0 comme le modèle stipule une surface en contact nulle, la valeur expérimentale de la surface spécifique grain-grain correspond uniquement à des surfaces grain-grain intra-agrégat. Par contre la surface spécifique grain-pore correspond à la surface spécifique des agrégats à D_0.

Le paramètre (1- β), pour les grains s'écrit :

$$(1 - \beta)_{grain} = \frac{S_V(g-p)}{S_V(grain)} = \frac{S_V(g-p)}{S_V(g-p) + S_V(g-g)}$$

Dans le cas où la particule est constituée par un agrégat de cristaux, on fait l'hypothèse que la taille moyenne de l'agrégat est constante en fonction de la densité, et égale à celle mesurée à D_0. Cette taille à D_0 donne lieu à une surface spécifique $S_v^0(g\text{-}p)$ qui permet de calculer l'évolution de $(1\text{-}\beta)$ pour les agrégats :

$$(1 - \beta)_{agrégat} = \frac{S_v(g-p)}{S_v(agrégat)} = \frac{S_v(g-p)}{S_v^0(g-p)}$$

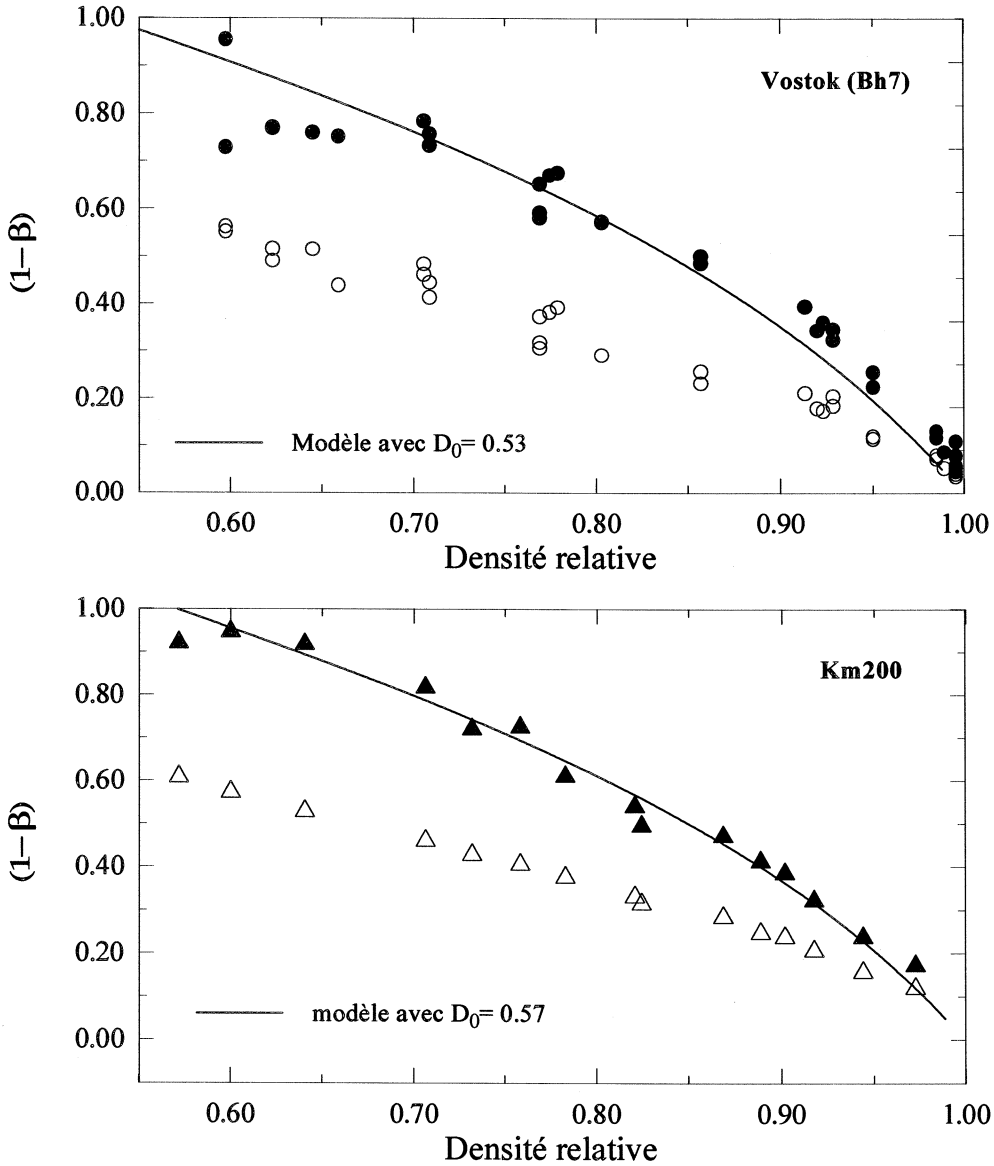


Figure IV.4 : *Comparaison entre les valeurs de (1- β) selon Arzt (——) et mesurées expérimentalement à Vostok (Bh7) et à Km200 .*

(○ ; △) la particule est équivalente à un grain.

(● ; ▲) la particule est équivalente à un agrégat.

On observe comme pour la figure IV.3, que le modèle décrit très mal l'évolution de la structure dans le cas où la particule serait assimilée à un seul grain. Par contre l'adéquation est excellente dans l'hypothèse d'une particule formée de plusieurs grains sur l'ensemble de la gamme de densité. Il est évident que pour des densités supérieures à 0.9, la bonne représentation des données expérimentales par le modèle est tout à fait fortuite.

Ce résultat confirme clairement l'existence d'agrégats participant à la densification de manière identique à la particule définie par Arzt (1982), et vérifiant en moyenne les principales hypothèses de ce modèle géométrique.

Indépendamment des profils de densité, ce résultat peut-être considéré comme une validation de la description géométrique d'Arzt (1982) des milieux granulaires pendant la densification.

Si nous nous intéressons maintenant aux surfaces de contact et à la valeur de β, dans l'hypothèse d'agrégats définis comme précédemment, β s'écrit :

$$\beta_{agrégat} = \frac{S_v(agrégat-agrégat)}{S_v(agrégat)} = \frac{S_v(g-g)-S_v^0(g-g)}{S_v^0(g-p)}$$

Avec S_v^0(g-g) : surface spécifique grain-grain intra-agrégat, supposé constante avec la densité.

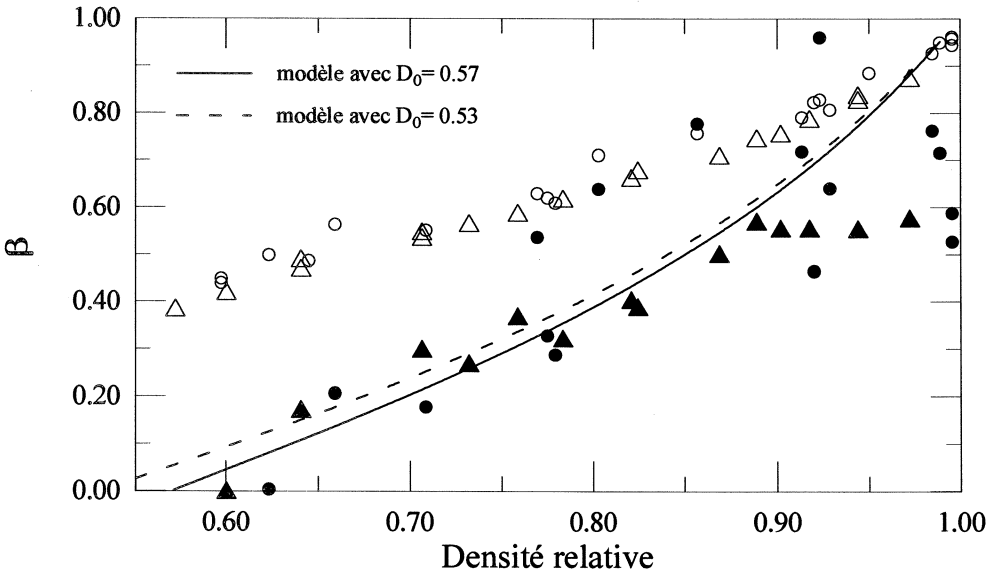


Figure IV.5 : *Comparaison entre les valeurs de β selon Arzt (——) et mesurées expérimentalement expérimentalement à Vostok (Bh7) et à Km200 .*

(○ ; △) la particule est équivalente à un grain.

(● ; ▲) la particule est équivalente à un agrégat.

Les conclusions générales sont identiques à celles tirées de la figure précédente. La particule d'Arzt, dans les conditions du névé, est visiblement constituée de plusieurs grains. Cependant, l'adéquation entre

le modèle et les données est nettement moins bonne que pour les variations de (1-β). Ceci est lié au fait que nous négligeons l'influence du grossissement des grains dans le calcul des surfaces spécifiques. β retranscrit les variations des surfaces spécifiques (grain-grain), qui dans tout le névé sont soumises à deux influences: la densification qui tend à les augmenter et le grossissement des grains qui agit dans l'autre sens. Un autre problème lié au grossissement, réside dans l'estimation exacte de la surface de contact intra-agrégat, et dans l'hypothèse de S_v^0(g-g) constant.

Ces remarques ne remettent pas en cause l'existence d'agrégat dans le névé, mais elles mettent en avant les qualités du paramètre (1-β) par rapport à β pour suivre les effets de la densification sur la structure du matériau.

V. Application glaciologique : calcul de l'âge de la glace à la fermeture des pores.

Comme cela a été décrit dans le chapitre I, l'air atmosphérique est piégé dans les bulles lorsque le névé à porosité ouverte se transforme en glace à des profondeurs pouvant varier suivant les sites entre 50 et 115 m. Le temps nécessaire à cette transformation peut varier entre 100 et 6000 ans suivant les caractéristiques du site. L'air piégé dans les bulles est alors plus jeune que la glace qui l'entoure. La datation de l'air occlus dans les bulles de la glace s'effectuant à partir de l'âge de la glace environnante, il faut déterminer la différence entre l'âge de l'air et l'âge de la glace au niveau de la zone de fermeture. Les phénomènes de transport des gaz dans les pores du névé permettant de dater précisément les différents gaz occlus dans les bulles au moment de la fermeture ("âge de l'air") seront modélisés dans le chapitre VI. Dans ce paragraphe, nous n'aborderons que l'autre aspect du problème : l'âge de la glace à la fermeture des pores. De plus, la zone de fermeture sera ramenée à une seule variable, la densité moyenne du névé dans cette zone ρ_f. La zone de fermeture des pores et les variations de ρ_f avec les caractéristiques du site seront étudiées en détail dans le chapitre suivant sur la modélisation de la fermeture des pores.

Remarque : L'application glaciologique avec ce modèle se limite à des névés formés dans des conditions où la température de surface reste constante. L'introduction de l'influence de la température passe par une modélisation de la propagation de la chaleur dans le névé poreux (fonction de la densité) qui, pour fonctionner correctement, doit être couplée avec le modèle de densité (fonction de la température). La modélisation couplée de ces deux phénomènes est la prochaine étape de l'étude de la densification du névé polaire pour l'application à l'étude des transitions climatiques.

V.1 Age et profondeur de la zone de fermeture des pores : t_f et z_f

En partant de l'hypothèse que toutes les bulles se forment à une même densité connue (densité de la fermeture : ρ_f), et variable suivant les caractéristiques des sites, le seul moyen de connaître l'âge de la glace à cette densité ρ_f est d'avoir l'évolution du profil de densité sur toute la profondeur du névé, et la valeur de l'accumulation en surface. Le profil de densité permet de calculer la charge totale associée à la colonne de névé à ρ_f, en divisant alors par l'accumulation on obtient l'âge de la glace à la fermeture (t_f).

Pour des bulles d'air formées à partir d'un névé existant actuellement à la surface des calottes, un simple profil de densité mesuré à partir de la carotte suffit donc à calculer l'âge de la glace à la fermeture.

Par contre, la datation de la glace à la fermeture des pores, pour des névés du passé nécessite l'utilisation d'un modèle de densification (Barnola et al. 1991 ; Schwander et al. 1997). Ces modèles de densification empiriques permettent d'avoir un âge de la glace à la densité de la fermeture des pores, ainsi qu'une profondeur correspondant à cette densité (profondeur de la fermeture z_f).

Cependant, cette profondeur peut aussi être obtenue par une mesure du fractionnement gravitationnel des isotopes de l'azote ($\delta^{15}N$) et de l'oxygène dans les bulles (Craig et al. 1988b ; Sowers et al. 1992). Les composants de l'air sont soumis pendant leur transport dans les pores ouverts du névé à l'effet de la gravitation (cf chapitre VI : § II.3.1). Pour des espèces dont le niveau dans l'atmosphère n'a pas varié en fonction du temps, le rapport des concentrations mesurées dans les bulles est fonction de la différence de masse, de la température et aussi de la profondeur de la zone de fermeture (Craig et al.1988b ; Schwander 1989). Cet effet gravitationnel sur le rapport des concentrations de deux espèces de masse M_1 et M_2 en fonction de la profondeur (z) peut se mettre sous la forme :

$$\frac{C_1}{C_2} = \exp\left(\frac{(M_1 - M_2)gz}{RT}\right)$$

Les espèces permettant le mieux de caractériser uniquement l'effet gravitationnel sont les isotopes de l'azote et de l'oxygène de l'air, ainsi que les gaz rares.

La mesure de l'effet gravitationnel à partir de l'air contenu dans les bulles de la glace permet de calculer l'épaisseur z de la couche active au niveau de la ségrégation par gravitation. Cette couche ne correspond pas directement à toute l'épaisseur du névé. En effet, il existe des couches où l'effet gravitationnel peut-être masqué (en surface par l'action d'homogénéisation du vent ou du gradient de température) ou inopérant (par bloquage de la circulation des gaz au niveau d'une couche dense dans le fond du névé) (Sowers et al. 1992; Craig et Wiens 1996).

Actuellement pour remonter à la valeur de la profondeur de la zone de fermeture à partir des mesures dans les bulles, il faut faire l'hypothèse que l'épaisseur des couches inactives ne varie pas en fonction du climat. A partir de cette hypothèse et des données de Sowers et al. (1992), on peut estimer que la profondeur de la zone de fermeture n'a pas beaucoup variée entre la période actuelle et la dernière période glaciaire. En conséquence, nous prendrons une profondeur de la fermeture des pores donnée par les mesures de l'effet gravitationnel de l'ordre de 105 m. Cet effet gravitationnel et l'ensemble des phénomènes de transport des gaz dans les pores ouverts du névé sont décrits plus en détail et modélisés dans le chapitre VI.

Les profondeurs de la fermeture des pores données par ces rapports isotopiques sont en contradiction avec celles obtenues en utilisant les mesures de teneur en gaz et les modèles de densifications calés sur les variations actuelles. Les profondeurs z_f données par l'effet gravitationnel sont systématiquement plus faibles de plusieurs mètres.

V.2 Le modèle de densification et la transition neige-névé

Notre modèle physique de densification permet comme les modèles empiriques précédents de remplir cette fonction de calcul de t_f et z_f, en faisant l'hypothèse que les variations de la densification avec la température et l'accumulation dans les conditions actuelles se transposent intégralement pour des conditions glaciaires stables. Les résultats sont alors similaires à ceux obtenus avec le modèle empirique de Barnola

et al. (1991). Cependant, notre modèle de densification permet en plus grâce au paramètre D_0 de tenir compte d'un éventuel changement de viscosité de la glace dans les périodes glaciaires non lié à un effet de température, mais associé à une différence de structure ou de nature du matériau (impuretés solubles, poussières).

A titre d'illustration des possibilités et du rôle important joué par le modèle de densification dans les problèmes de datation, nous avons effectué des simulations pour Vostok dans des conditions glaciaires stables et pour différentes valeurs de D_0. La température moyenne est inférieure de ~ 11°C à l'actuel (**-65°C**) (Jouzel et al. 1987) et l'accumulation est divisée par 1.75 (**1.25 g/cm²/an**) (Lorius et al. 1985 et Barnola communication personnelle). Le modèle de densification décrit précédemment est utilisé à partir de D_0 pour le névé, et la densification de la neige est modélisée soit par le modèle empirique d'Herron et Langway (1980), soit par le modèle physique de glissement aux joints de grains d'Alley (1987a). Les paramètres de sortie sont les âges et les profondeurs à la densité de fermeture des pores, qui pour ces simulations est prise constante et ρ_f = **0.838 g/cm³** (valeur calculée à partir des mesures de teneur en air : $< V >$ = 0.092 cm³/g (Martinerie 1990), voir la méthode de calcul de ρ_f dans le chapitre V).

➜ Simulation avec densification de la neige par le modèle empirique d'Herron et Langway (1980) :

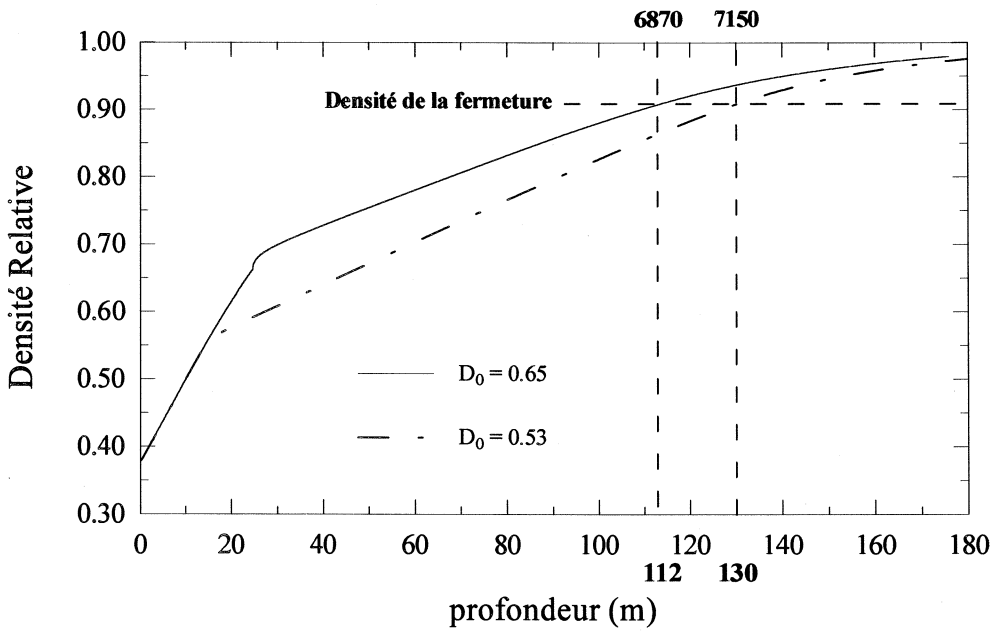


Figure IV.6 : *Evolution de la densité relative en fonction de la profondeur simulée à Vostok pour des conditions climatiques glaciaires, et pour deux valeurs de D_0.*
Age et profondeur à la densité de fermeture des pores (0.838 g/cm³).

Le profil de densité obtenu avec une valeur de D_0 de 0.53 correspond à une extrapolation directe des résultats holocènes à des conditions glaciaires sans changement de la viscosité autre que celui lié à la température. Comme prévu, les résultats sont similaires à ceux obtenus avec les modèles de densification

empiriques utilisés dans les mêmes conditions. Le modèle empirique de Barnola et al. (1991) prédit la fermeture des pores vers 135 m pour un âge de voisin de 7000 ans. On peut retrouver exactement les résultats du modèle empirique en prennant $D_0 = 0.57$, car la fonction empirique f (ρ) a été optimisée sur l'ensemble des sites actuels (Barnola et al. 1991).

Les résultats de $\delta^{15}N$ donnent une couche active au niveau de la ségrégation par gravitation, ayant à peu près la même épaisseur pendant le glaciaire et l'holocène (contenue de la variabilité des données). En considérant que les couches non actives (cf chapitre VI sur le transport des gaz dans le névé) ont aussi une épaisseur identique pendant le glaciaire et l'holocène, $\delta^{15}N$ donne une profondeur de la fermeture (z_f) voisine de 100 m pour le glaciaire comme pour l'holocène. Une telle profondeur pour la période glaciaire, donne une densité à la fermeture avec un modèle de densification empirique (ou le nôtre avec $D_0 = 0.53$) complètement irréaliste au regard des valeurs de la teneur en air ou du modèle de fermeture des pores (chapitre V).

Par contre, si nous augmentons la valeur de la densité à la transition neige-névé ($D_0 = 0.65$), le modèle de densification (cf Fig.IV.6) permet d'obtenir une profondeur de la fermeture (~ 112 m) plus cohérente avec les données de $\delta^{15}N$, et un âge à cette fermeture voisin de celui trouver précédemment (~6850 ans).

Cette simulation est cependant physiquement peu satisfaisante, car un changement de D_0 est par principe lié à une modification de la vitesse de densification de la zone de neige (cf § III), ce qui n'est pas retranscrit par le modèle empirique d'Herron et Langway (1980). Avant d'aller plus loin sur l'origine des variations de D_0 entre l'holocène et le glaciaire, il faut intégrer le modèle de densification de la neige d'Alley (1987a) à notre simulation. En effet, si la densification de la neige est influencée par la valeur de D_0, alors la différence de charge à cette transition modifiera le comportement de la densification dans le névé et les résultats globaux de la simulation pourraient être modifiés.

➜ Simulation avec densification de la neige par le modèle d'Alley (1987a) :

Afin de prendre en compte le changement de la viscosité dès la densification de la neige, nous avons utilisé le modèle d'Alley (1987a). Ce modèle a été modifié pour n'avoir qu'une variable D_0 pour l'ensemble de la modélisation des deux couches. Nous avons défini pour le modèle d'Alley une "super constante" (ϒ) regroupant tous les termes constants (ou considéré comme tel sur la faible gamme de temps couvert par la zone de neige) ou uniquement liée à la valeur de D_0 comme les paramètres géométriques (taille des grains R et surface des contacts r^2) et la viscosité (ν). La vitesse de densification par glissement aux joints de grains issue de cette simplification s'écrit :

$$\frac{\dot{\rho}}{\rho} = \Upsilon \frac{Acc}{\rho^3} \left(1 - \frac{5}{3}\rho\right) t$$

$$Avec \quad \Upsilon \propto \frac{1}{\nu} \frac{R}{r^2}$$

ϒ est calée pour obtenir à D_0 une continuité des vitesses entre la densification par glissement aux joints de grains et celle par déformation plastique (§ II).

La simulation est alors réalisée dans les même conditions que celles décrites pour la simulation précédente.

Remarques: pour obtenir la valeur de Υ, il n'est pas possible d'égaliser les vitesses de densification des deux modèles exactement à D_0, car la vitesse de densification modélisée dans le névé tend vers l'infini à D_0. Le calage des vitesses s'effectue donc à $(D_0 + \varepsilon)$, et la valeur d'ε est déterminée une fois pour toutes afin de représenter au mieux les profils de densité expérimentaux dans la neige pour des conditions climatiques actuelles. Ce problème de transition entre les modèles est aussi présent dans la simulation précédente avec le modèle d'Herron et Langway (1980). Les résultats concernant la profondeur et l'âge à la fermeture des pores ne sont pas influencés par la valeur d'ε choisie.

La constante Υ optimisée avec $D_0 = 0.63$ est un ordre de grandeur plus importante que celle obtenue avec 0.53. Cette constante est inversement proportionnelle à la viscosité, qui aurait donc été significativement plus faible pendant le glaciaire.

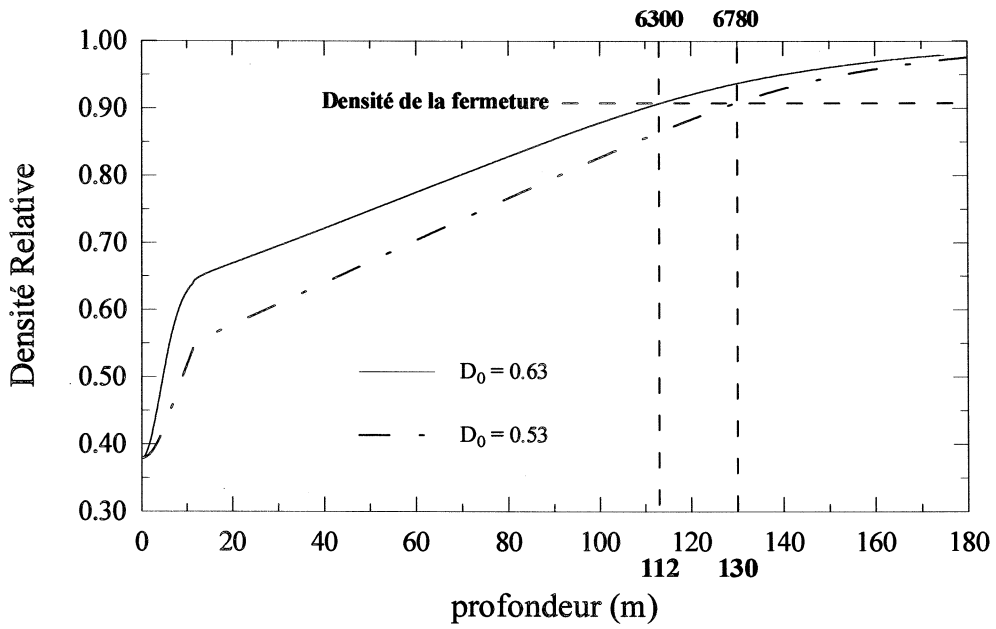


Figure IV.7 : *Evolution de la densité relative en fonction de la profondeur simulée à Vostok pour des conditions climatiques glaciaires, et pour deux valeurs de D_0.*
Age et profondeur à la densité de fermeture des pores (0.838 g/cm^3).

Les conclusions qualitatives sur les profondeurs et les âges à la fermeture des pores pour les deux valeurs de D_0 sont équivalentes à celles réalisées pour la simulation précédente.

Pour D_0 égale à 0.63, on trouve une profondeur à la fermeture des pores voisine de 112 m et un âge de 6300 ans. Notre modèle de densification physique avec une valeur de D_0 de 0.63 permet une meilleure cohérence entre la densité de la fermeture donnée par la teneur en air et la profondeur de cette fermeture donnée par $\delta^{15}N$. Cependant, la valeur de D_0 optimisée dans ces conditions est particulièrement élevée au regard des variations géographiques actuelles de ce paramètre. L'hypothèse d'une fermeture des pores à une

profondeur plus élevée que celle donnée par $\delta^{15}N$ ne peut pas être écartée. Cette hypothèse sera examinée plus en détail à partir des résultats du modèle de fermeture des pores (cf Chapitre V § IV).

D'autre part, l'âge de la glace à la fermeture des pores est diminué de 10 % par rapport à l'âge obtenu avec un modèle de densification entièrement empirique (neige plus névé) utilisé dans les mêmes conditions, de 7000 à 6300 ans. Cette diminution de l'âge est associée à la diminution de 20% de la profondeur à la fermeture des pores (de 135m à 112m).

L'association d'un modèle physique de densification de la neige (Alley 1987a) n'a pas d'impact sur la profondeur à la fermeture mais son utilisation entraîne une diminution de l'âge de la glace à la fermeture (de l'ordre de 5% pour nos simulations).

Contrairement à la première simulation, une augmentation de la valeur de D_0 est associée à une diminution de la charge à la transition neige-névé, comme pour les variations de D_0 avec la température dans les conditions climatiques actuelles (cf § III). En référence à ces résultats, l'augmentation de D_0 peut se justifier par une diminution de la viscosité, non liée à la température. Une diminution de la viscosité modifie à la fois la cinétique du glissement au joint de grain et celle du fluage non linéaire. Cependant l'effet de la viscosité est plus marqué pour le mécanisme Newtonien. Le glissement au joint de grain sera donc favorisé par rapport au fluage non-linéaire qui deviendra prépondérant à la transition neige-névé pour une densité D_0 plus élevée.

Cette diminution de la viscosité pour les glaces du glaciaire a déjà été indirectement observée sur les glaces de Dôme C par des mesures de frottement interne (Vassoille et al. 1980). Ces mesures font état d'une réorganisation moléculaire plus rapide pour les glaces du glaciaire que pour celle de l'holocène. Cette réorganisation plus rapide induit certainement un mouvement plus aisé des dislocations, pouvant entraîner une viscosité plus faible. Pour expliquer cette différence de comportement des glaces entre le glaciaire et l'holocène, on peut mettre en avant le rôle très important des impuretés dans les problèmes de mobilité moléculaire et évoquer les concentrations beaucoup plus importantes des impuretés solubles (Legrand et al. 1988) et des poussières (Petit et al. 1990) mesurées sur les glaces des périodes glaciaires.

Ce raisonnement qualitatif explique comment la densité à la transition neige-névé (D_0) peut avoir été plus élevée pendant la dernière période glaciaire, mais il ne justifie pas la valeur optimisée très élevée obtenue à partir de la profondeur donnée par $\delta^{15}N$.

VI. Conclusion

A partir du modèle géométrique d'Arzt (1982), nous avons établi un modèle de densification adapté aux conditions particulières du névé polaire. Ce modèle a été validé à partir des fonctions descriptives de la géométrie du milieu $f(\rho)$ obtenues à partir des profils de densité expérimentaux.

Ce modèle permet de rendre compte des différents profils mesurés, en faisant varier en fonction des sites le paramètre D_0 correspondant à la densité de la transition neige-névé. En analysant la transition neige-névé, en terme de changement de mécanisme de densification prépondérant, nous avons pu expliquer les variations observées de D_0 pour des forts écarts de température. Pour ces forts écarts de température, le rôle de la charge à la transition neige-névé est prépondérant, et la charge plus élevée dans les sites froids permet d'expliquer un démarrage de la densification par fluage non linéaire à une densité D_0 plus faible. L'augmentation de la charge à D_0 lorsque la température de surface du site diminue est très bien rendue par

une augmentation de la viscosité liée à la température dans le modèle de densification de la neige par glissement au niveau des joints de grains (Alley 1987a). La densité à la transition neige-névé est un paramètre fondamental de la modélisation de la densification du névé polaire.

Plus directement et grâce aux résultats sur la structure du névé (surfaces spécifiques grain-grain et grain-pore) obtenues par analyse d'image, nous avons pu valider pour le névé l'évolution de la géométrie en fonction de la densité proposée par Arzt (1982). De plus, cette confrontation directe des paramètres géométriques a permis de montrer que la particule du modèle d'Arzt (1982) est dans le cas du névé constitué par un agrégat de plusieurs grains.

Enfin, nous avons appliqué le modèle de densification du névé au calcul de la profondeur et de l'âge de la glace à la densité de la fermeture des pores pour des conditions climatiques stables caractéristiques d'une période glaciaire. Cette simulation a mis en évidence les possibilités offertes par un modèle physique de densification comparé à un modèle empirique figé sur son optimisation pour des conditions climatiques actuelles. Ainsi le modèle de densification a pu concilier en augmentant le paramètre D_0, les profondeurs de la fermeture donnée par $\delta^{15}N$, et la densité de cette fermeture donnée par la teneur en air ou le modèle de fermeture (cf chapitre V). L'augmentation de D_0 pour les périodes glaciaires indépendamment de la température pourrait être reliée à une diminution de la viscosité associée, par exemple, aux concentrations importantes d'impuretés solubles et de poussières dans les glaces provenant des périodes glaciaires. Cette diminution de la viscosité pour les glaces des périodes glaciaires est en accord avec les résultats obtenus par frottement interne (Vassoille et al. 1980). Cependant, la valeur optimisée de D_0 (pour une profondeur fixée à 112m) est particulièrement élevée, et la possibilité d'une fermeture des pores à une profondeur plus importante ne peut pas être écartée (cf chapitre V).

L'intérêt d'une datation précise de la glace à la fermeture des pores (implication pour la datation des gaz) est encore plus fort pour les périodes de transition climatique. Les études de la densification pour des régimes de température transitoire nécessitent une modélisation couplée avec un modèle de propagation de la chaleur dans le névé poreux. La réalisation de ces études couplées température-densification est un objectif principal pour les futurs travaux sur la densification du névé polaire.

Chapitre V

Modélisation physique de la fermeture des pores dans le névé polaire.

I. Introduction et présentation des applications glaciologiques de la modélisation

Le névé (matériau à porosité ouverte) se densifie en fonction de la profondeur sous l'action de sa propre charge, et va se transformer progressivement en glace (matériau à porosité fermée) ; ce passage du névé à la glace est appelé zone de fermeture des pores. La fermeture des pores est associée à la fin du deuxième stade de la densification (cf chapitre IV), et correspond pour la plupart des céramiques à une densité relative voisine de 0.92. Dans le domaine des céramiques, cette fermeture est généralement associée à des instabilités morphologiques locales des pores qui se scindent alors pour former des bulles fermées. Même si les mécanismes de fermeture sont ceux classiquement relevés dans le domaine des céramiques, la fermeture des pores dans le névé polaire reste un processus spécifique à modéliser de par ses applications glaciologiques. En effet, du point de vue de la phase gazeuse, cette transformation du matériau s'accompagne d'un piégeage dans les bulles, des gaz préalablement en contact avec l'atmosphère. Ce chapitre se situe donc à la charnière entre les études des transformations physiques du matériau névé et les applications glaciologiques concernant les gaz présents dans les bulles.

L'étude du piégeage progressif de l'air atmosphérique dans les bulles de la glace est importante pour les problèmes de ségrégation pendant le transport des gaz dans le névé poreux (cf chapitre VI) et indispensable pour la datation des gaz occlus. En effet, la datation des gaz contenus dans les bulles des carottes de glace s'effectue à partir de l'âge de la glace, par conséquent, elle nécessite la connaissance de la différence d'âge entre les gaz et la glace lors de la fermeture des pores. A la fermeture des pores, le calcul de l'âge de la glace nécessite un modèle de densification décrit dans le chapitre IV, et celui de l'âge des gaz un modèle de transport dans le névé poreux qui sera développé dans le chapitre suivant. Les possibilités de ces deux modélisations seront pleinement exploitées uniquement si la densité à la fermeture des pores est connue avec précision.

➜ Bilan des mesures expérimentales de la densité à la fermeture des pores :

+ Pour les névés existants (ou formés dans des conditions climatiques actuelles), les mesures expérimentales de porosité fermée (Barnola, communication personnelle) et de teneur en gaz (Martinerie et al. 1992 et 1994) permettent de connaître la densité moyenne à la fermeture des pores.

La mesure de la porosité fermée caractérise l'augmentation progressive du volume des pores isolés de

la surface des échantillons (bulles) pendant la densification. Ces mesures sont caractéristiques de la structure poreuse du matériau, elles permettent de séparer le volume poreux ouvert (connecté à la surface) du volume poreux isolé. L'évolution de la porosité fermée permet surtout une description réaliste du caractère progressif de la fermeture en définissant une zone de fermeture des pores, et non pas seulement une valeur moyenne. Il faut rappeler que la fermeture des pores dans le névé polaire peut s'étaler sur plusieurs mètres pouvant correspondre à quelques centaines d'années. Les mesures de la porosité fermée sont indispensables à une validation rigoureuse du modèle.

La mesure de teneur en gaz consiste à mesurer la quantité de gaz contenue dans une masse donnée de glace. La teneur en gaz peut s'exprimer en fonction de la pression atmosphérique (P_f), de la température (T_f) et du volume des pores de la glace (V_f) au moment où l'air est piégé dans la glace :

$$V_f = V \frac{P_0}{T_0} \frac{T_f}{P_f}$$

Avec $P_0 = 1013$ mbar et $T_0 = 273$ K.

Si on suppose que P_f est égal à la pression atmosphérique et que $_f$T correspond à la température moyenne annuelle, alors pour les sites actuels, la teneur en gaz permet de calculer V_f, lequel est relié directement à la densité à la fermeture des pores par la relation :

$$V_f = \frac{1}{\rho_f} - \frac{1}{\rho_{gp}}$$

Avec ρ_{gp} : densité de la glace sans bulle.

Contrairement à la porosité fermée qui est une caractéristique intrinsèque du matériau, la mesure de teneur en gaz est associée aux gaz occlus dans les bulles. D'autre part, la teneur en gaz ne fournit qu'une valeur "moyennée" de la densité à la fermeture qui ne reflète ni le caractère progressif du processus, ni l'évolution réelle du matériau. La teneur en gaz ne sera pas utilisée réellement comme un paramètre de validation du modèle, mais plutôt dans l'optique de l'application glaciologique à la datation du gaz.

Cependant, les mesures de teneur en gaz et de porosité fermée sont reliées empiriquement : la densité moyenne à la fermeture des pores obtenue par la teneur en gaz correspond à la densité observée pour une porosité fermée correspondant à environ 38 % de la porosité totale (Barnola communication personnelle).

De plus, les nombreuses mesures de teneur en gaz pour les sites actuels ont permis de trouver une diminution linéaire de V_f avec la température moyenne annuelle du site (Martinerie et al. 1992). Cette relation est confirmée par les variations en densité de la zone de fermeture obtenue par les mesures de porosité fermée. Aucune des hypothèses visant à expliquer ces variations de la porosité à la fermeture des pores en fonction de la température n'a été vérifiée. L'origine physique de la relation entre V_f et la température demeure inexpliquée.

+ Pour des conditions climatiques passées, la température à la fermeture des pores (T_f) est connue grâce aux mesures des isotopes stables de la glace (Jouzel et al. 1987). Si on utilise alors la relation linéaire entre T_f et V_f observée pour les névés actuels, la teneur en gaz obtenue pour les périodes glaciaires impose des variations de pression (P_f) incompatibles en amplitude et en rapidité avec la dynamique des calottes (variations d'altitude) ou avec des variations de la pression atmosphérique (Martinerie 1990). Les variations de la pression à la fermeture des pores ne permettent pas d'expliquer les mesures de teneur en gaz. Ce constat implique pour des conditions glaciaires un changement du volume poreux à la fermeture des pores (V_f), non directement relié à la température. En partant de l'hypothèse d'une valeur de P_f constante, la mesure de teneur en gaz permettra de calculer V_f puis ρ_f.

Quoi qu'il en soit, la mesure de teneur en gaz reste le seul outil expérimental permettant éventuellement de connaître la densité moyenne à la fermeture des pores.

+ Enfin, les mesures des effets de la ségrégation liée à la gravité permettent indirectement de connaître la profondeur moyenne de la zone de fermeture des pores (Craig et al. 1988b ; Sowers et al. 1992). Cette information doit être en principe complémentaire à la densité à la fermeture donnée par la teneur en gaz ou la porosité fermée. Les hypothèses permettant de déduire la profondeur à la fermeture des pores à partir de l'effet gravitationnel (notamment sur les rapports isotopiques) sont décrites dans les chapitres IV et VI.

➜ Application à la modélisation de la fermeture des pores :

L'ensemble des informations expérimentales précédentes nous a permis de fixer des objectifs à la modélisation de la fermeture des pores, d'orienter ainsi la construction du modèle, de connaître les possibilités de validation et de fournir les sorties adaptées aux problèmes glaciologiques de la datation des gaz, et des variations de la teneur en gaz.

La fermeture progressive des pores va être modélisée uniquement à partir de considérations géométriques concernant l'évolution de la structure du matériau lors de la densification et du grossissement des grains. La diminution de la taille des pores et la modification de leur géométrie vont provoquer leur fermeture par pincement.

Nous avons privilégié une modélisation physique de la fermeture des pores car c'est le seul moyen d'appréhender les effets respectifs des différents processus mis en jeu (§ II).

Le premier objectif du modèle est de reproduire l'évolution expérimentale de la porosité fermée en fonction de la densité et de mettre en évidence le ou les processus physiques à l'origine des variations de la zone de fermeture des pores en fonction des sites ("variations géographiques"). La seconde étape de la validation du modèle est de reproduire convenablement les variations des mesures de teneur en gaz pour différents sites actuels, uniquement à partir des résultats précédents sur la porosité fermée. La présentation des résultats et des différentes validations du modèle pour des variations géographiques des conditions de formation des névés fera l'objet du paragraphe III.

Enfin, la validation ayant été réalisée sur des névés existants, le modèle sera utilisé afin de proposer une explication aux variations passées de la teneur en gaz mesurée dans les glaces profondes (analyse uniquement des grandes tendances données par les valeurs moyennes). De plus, nous essaierons de contraindre indirectement le modèle grâce à des données complémentaires mesurables directement à partir de la carotte de glace (possibilité d'un effet mémoire de la structure du névé dans la glace) ou à partir de l'air

présent dans les bulles (mesures de l'effet gravitationnel fournissant la profondeur moyenne de la zone de fermeture). Concernant la datation de la glace, l'objectif de ce paragraphe IV sera de fournir une méthode permettant de calculer la densité moyenne à la fermeture des pores pour des conditions climatiques glaciaires. A partir de cette densité à la fermeture, il sera possible, le cas échéant, de modifier le calcul de l'âge de la glace effectué dans le chapitre IV pour le cas limite où les variations de teneur en gaz sont entièrement dues à des variations de densité à la fermeture (aucune variation de P_c).

II. Présentation du modèle de fermeture des pores dans le névé polaire

II.1 Description générale et hypothèses

Le modèle de fermeture des pores est un modèle analytique élaboré pour reconstruire l'augmentation de la porosité fermée en fonction de la densité du névé (entre 0.7 et 0.9) dans des conditions stationnaires de température et d'accumulation en surface. La description géométrique du milieu poreux, la densification, le grossissement des grains et le mécanisme de la fermeture des pores sont incorporés dans le modèle sous forme d'équations ne nécessitant par le recours à des résolutions numériques sophistiquées. En effet, le modèle doit permettre de retrouver les données expérimentales, mais il doit aussi mettre en évidence le rôle respectif des processus physiques mis en jeu lors de la fermeture des pores. En s'appuyant sur ces processus physiques,il sera éventuellement possible d'extrapoler les résultats obtenus pour les névés actuels à des conditions climatiques passées.

Le critère de la fermeture d'un pore étant purement géométrique, le modèle s'appuie principalement sur une description de la structure du névé poreux, et sur son évolution lors de la densification et du grossissement des grains.

II.1.1 Description géométrique du névé poreux

D'après Coble (1961) et Budworth (1970), le système poreux vérifiant le mieux le minimum d'énergie de joint est un assemblage d'octaèdres tronqués dont les arêtes sont occupées par des pores cylindriques. La description géométrique du névé reprend les bases de cette structure, mais introduit en plus la distribution de la taille et de la forme des grains. Cependant, la géométrie du névé reste en moyenne équivalente à celle définie par Coble (1961). La description de la structure du névé s'appuie sur les résultats du chapitre III contenant à la fois les données expérimentales 2D obtenues par traitement d'image et les résultats de la simulation numérique 3D d'Anderson et al. (1989).

a) Les grains :

La phase glace du névé est considérée comme un empilement de grains de tailles et de géométries variables. La taille relative des grains est distribuée suivant une loi log-normale dont *la largeur* (σ) *est un paramètre du modèle*. D'autre part, plus la taille relative des grains est importante, plus ils ont de voisins et plus leurs géométries sont complexes. Cette augmentation de la complexité est traduite dans le modèle par une augmentation du nombre d'arêtes. *L'évolution du nombre d'arêtes en fonction de la taille relative*

est une fonction paramètre du modèle.

Ces paramètres sur la microstructure des grains ont pu être contraints grâce aux résultats expérimentaux sur la structure du névé polaire contenus dans le chapitre III.

La figure (V.1) reprend la distribution de la taille relative des grains utilisée. Aucune différence significative n'ayant été relevée lors des comparaisons entre sites, la forme de cette distribution est considérée comme constante (cf chapitre III). D'autre part, les résultats expérimentaux ont montré l'invariance de la distribution pour les variations restreintes de la densité utilisée dans le modèle de fermeture.

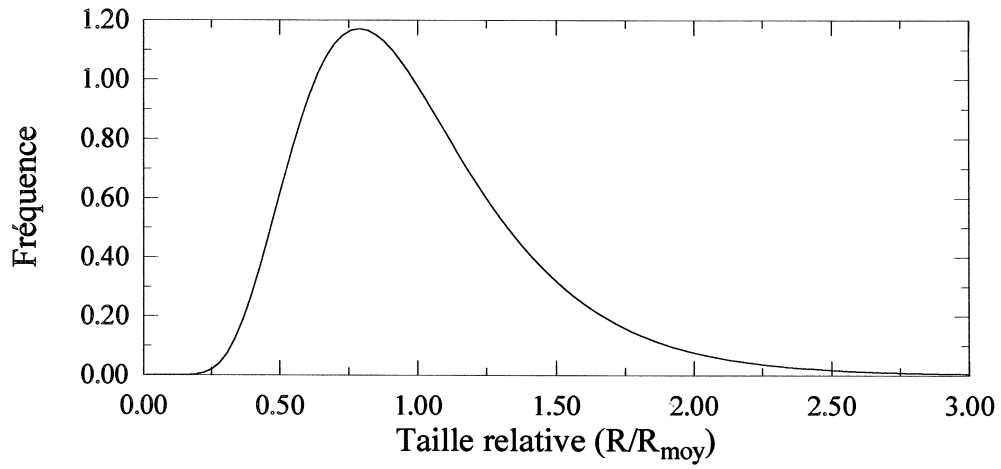


Figure V.1 : *Distribution de la taille relative des grains.*
Fonction log-normale avec $\sigma = 0.4$.

L'augmentation du nombre d'arêtes en fonction de la taille relative est décrite dans le chapitre III d'après Anderson et al. (1989), et reprise sur la figure suivante.

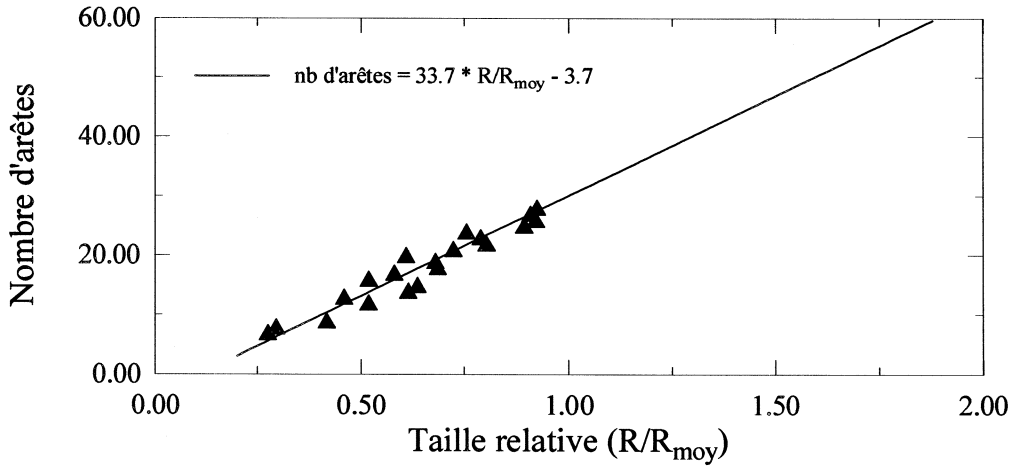


Figure V.2 : *Evolution du nombre d'arêtes des grains en fonction de leurs tailles relatives.*
(▲) données issues de la simulation d'Anderson et al. (1989).
(——) interpolation linéaire de ces données, utilisée dans le modèle de fermeture.

Le calcul de la taille moyenne des grains et du nombre de grains par unité de volume s'effectue sur la base d'un grain moyen ayant la taille et le nombre d'arêtes moyen. Conformément aux résultats du chapitre III, le grain moyen est considéré comme ayant la géométrie d'un octaèdre tronqué (cf Fig.III.21); on retrouve alors la structure proposée par Coble (1961).

b) Les pores :

La porosité du matériau est représentée par des pores cylindriques disposés le long des arêtes des grains. Ces canaux sont caractérisés par une longueur variable donnée par la taille des arêtes des grains, et un rayon unique. La valeur du rayon à un instant t est calculée à partir du volume poreux et de la longueur moyenne des canaux. Toutes les arêtes d'un grain ne sont pas occupées par un pore, et *la proportion (k) des arêtes d'un grain occupées par un pore est un paramètre du modèle.* Cette proportion est considérée comme constante quelle que soit la taille relative du grain.

II.1.2 Densification et grossissement

La densification et le grossissement des grains, en faisant évoluer la configuration géométrique précédente, sont les mécanismes moteurs de la fermeture des pores. La densification va entraîner une diminution du volume total des pores, et le grossissement va induire une augmentation de la longueur des arêtes des grains. En accord avec les conclusions des chapitres précédents, les interactions entre le grossissement et la densification sont négligées.

a) Densification :

Le modèle de densification décrit dans le chapitre précédent a été utilisé sans aucune modification sur l'ensemble de la plage des densités modélisées. La densification du névé est modélisée depuis la transition neige-névé, afin d'avoir une valeur de la charge et de l'âge à la densité initiale du modèle de fermeture.

b) Grossissement des grains :

La taille moyenne des grains évolue suivant la loi de croissance définie dans le chapitre III. Cependant, cette loi de croissance est modifiée pour décrire l'évolution de la taille moyenne des arêtes (au lieu du rayon moyen des grains) (Underwood 1970). Le grossissement n'affecte pas la forme de la distribution de la taille relative.

Le modèle de densification et la loi de croissance permettent de calculer la densité du matériau et la taille moyenne des arêtes à chaque pas de temps, à partir de la température de surface et de l'accumulation du site (utilisation des valeurs moyennes annuelles).

II.1.3 La fermeture des pores

L'association des deux mécanismes régissant l'évolution de la structure du névé engendre une diminution du rayon moyen des pores, ainsi qu'un allongement de leur longueur. Cet allongement crée une instabilité de la forme cylindrique des canaux (pores), qui vont avoir tendance à se pincer, formant ainsi des bulles fermées.

a) critère de fermeture :

Au-delà d'une valeur critique du rapport de la longueur sur le rayon des canaux, le pore est considéré comme instable et nous faisons l'hypothèse qu'il se pince en formant une bulle d'un volume équivalent à celui du canal ouvert. La valeur de *ce rapport critique* (α) *est un paramètre du modèle.*

Comme les pores ont tous le même rayon, le critère de fermeture s'applique directement sur la longueur qui est fixée par la taille des grains. Les pores disposés le long des arêtes des grains ayant une taille supérieure à la taille critique se ferment. Après chaque pas de temps (densification et grossissement), le critère de fermeture s'applique sur les pores des nouveaux grains ayant dépassé la taille critique. Ces nouveaux grains proviennent du phénomène de grossissement qui augmente la longueur des arêtes, mais aussi de la diminution de la porosité qui diminue la valeur de la taille critique (diminution du rayon).

b) Mise sous pression des bulles :

Du fait de la charge liée à la colonne de névé, les bulles commencent à se mettre sous pression dès leur fermeture. Dans cette zone de fermeture, la pression à l'intérieur des bulles reste faible, et les vitesses de déformation autour des pores ouverts ou des bulles fermées sont considérées comme équivalentes (Pimienta 1987). La valeur de la pression moyenne est calculée à chaque pas de temps en incorporant progressivement l'effet du volume qui vient de se fermer. Suivant l'hypothèse de compression homogène, la pression à la densité (ρ) des bulles qui se sont fermées à la densité (ρ_f) est donnée par la relation utilisée par Gow (1968):

$$P_b = P_f \frac{\rho\ (\rho_{gp} - \rho_f)}{\rho_f\ (\rho_{gp} - \rho)} \qquad (V.1)$$

Avec P_f : pression atmosphérique à la profondeur de la fermeture.
ρ_{gp} : densité de la glace pure.

Cependant cette fermeture progressive est perturbée par les phénomènes liés à la percolation et à la variabilité naturelle de la densité qui peuvent engendrer un isolement du volume de gaz beaucoup plus rapide que celui simplement lié aux pincements des pores (cf § II.1.4). Afin d'obtenir une pression moyenne réaliste à la fin de la fermeture des pores, nous avons introduit une limite au niveau du volume des pores fermés à partir de laquelle la totalité du volume d'air est considérée comme isolée de la surface et se met sous pression. *Ce seuil d'isolement* (s_{iso}) *est un paramètre du modèle.*

II.1.4 La percolation et la variabilité de la densité

La percolation comme la variabilité de la densité sont des phénomènes qui sont susceptibles de perturber l'isolement progressif du gaz lié au simple mécanisme de fermeture par pincement des pores. Les mesures de porosité fermée peuvent être aussi altérées par ces phénomènes.

a) La percolation :

L'évolution du volume d'air isolé de la surface en fonction de la densité peut se traiter entièrement comme un problème de percolation, et se ramener à une analyse statistique des réseaux formés par les pores (coupure aléatoire des connections) (Stauffer et al. 1985 ; Enting 1987 et 1993). Ces études font apparaître l'existence d'un seuil de percolation, correspondant à un pourcentage critique du volume isolé à partir duquel la coupure d'une connexion isole de la surface des volumes poreux importants appelés "clusters". Au-delà de ce seuil de percolation, l'isolement progressif de l'air contenu dans les pores par pincement des canaux est masqué par le phénomène d'avalanche lié aux volumes des "clusters"isolés.

Cependant, cette approche statistique ne permet pas d'appréhender facilement le rôle des mécanismes physiques et des différents paramètres climatiques dans le processus de fermeture des pores. L'extrapolation des résultats à d'autres conditions climatiques est alors difficilement réalisable. L'approche basée entièrement sur la théorie de la percolation n'a donc pas été choisie pour notre modélisation de la fermeture.

D'autre part, il est inutile de vouloir reproduire exactement l'évolution expérimentale de la porosité fermée des lors que les "clusters" issus de la percolation viennent perturber le volume isolé. En effet, la mesure expérimentale s'effectue sur des échantillons de tailles finies, dont la surface perturbe la mesure en rouvrant des volumes en principe isolés. Cette perturbation, peu importante au début et à la fin de la zone de fermeture, peut devenir critique au niveau du seuil de percolation. En effet, dans cette zone le volume isolé peut être constitué de "clusters" aux formes diverses et aux tailles importantes, rendant toute correction expérimentale des volumes rouverts complètement illusoire.

b) La variabilité de la densité :

A une échelle de taille supérieure, la variabilité de la densité a des effets sur le volume de gaz isolé similaires à ceux de la percolation. Ces effets sur l'évolution du volume de gaz isolé peuvent être encore plus radicaux, puisqu'il suffit théoriquement d'une couche plus dense dont les pores sont entièrement fermés pour isoler complètement l'air contenu dans les pores des couches inférieures. La variabilité de la densité implique des variations de la porosité qui, exprimées en fonction de la profondeur sur la figure V.3, montrent l'existence de ces couches denses pouvant potentiellement être isolantes.

La quantification de l'effet réel de ces couches fermées sur les phénomènes de circulation de l'air entre la surface et les zones poreuses inférieures est très difficile. En effet, il existe aussi une variabilité spatiale de la densité à une profondeur donnée, qui peut diminuer (voire éliminer) l'effet isolant des couches denses. Martinerie (1990) montre, à partir des mesures de teneur en gaz, qu'un effet de "bouchage" (isolement) de grande amplitude par des couches hétérogènes (strate de glace de regel, croûte de vent) n'est pas compatible avec la largeur de la zone de fermeture et les variations de V_f mesurées. A l'inverse, un mécanisme de bouchage des couches d'été par les couches d'hiver, expliquant les variations saisonnières de la teneur en gaz, est évoqué par Stauffer et al. (1985).

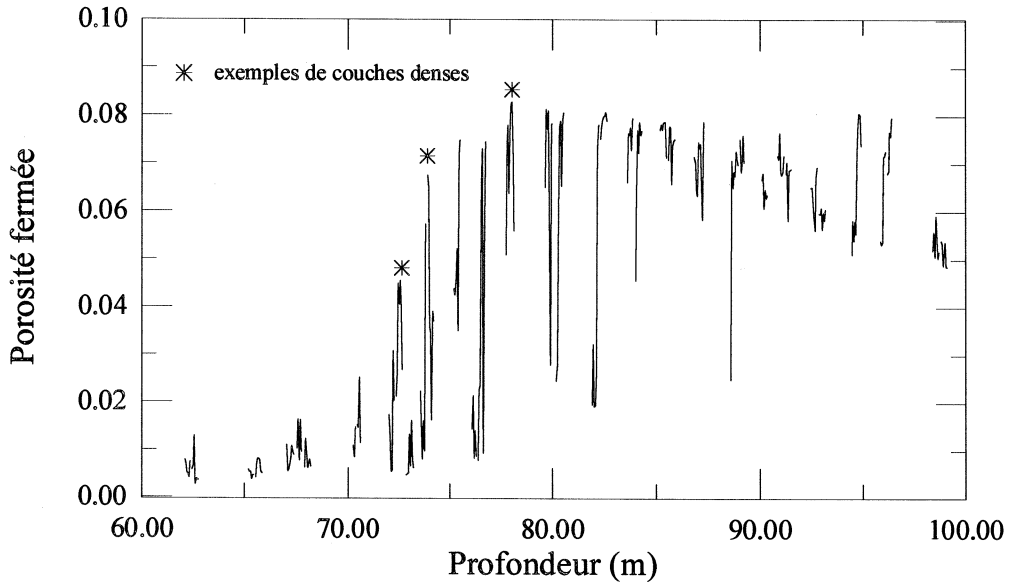


Figure V.3 : *Variation de la porosité fermée en fonction de la profondeur à De08.*

c) implications de ces processus dans le cadre de la modélisation :

➜ Concernant la reconstruction par le modèle des courbes expérimentales de porosité fermée, la variabilité de la densité n'a aucun effet, car le volume des pores fermés simulé est exprimé en fonction de la densité. Par contre, le volume des pores fermés, calculé par le modèle, ne traduit que l'évolution du volume liée à l'application du critère de fermeture au niveau du matériau, un pore pincé donne une bulle de volume équivalent. Le modèle ne prend pas en compte les volumes des clusters indirectement isolés de la surface lors de la coupure des canaux (effets de percolation). En conséquence, le modèle de fermeture ne peut potentiellement que simuler le début et la fin de la fermeture des pores (zones éloignées du seuil de percolation), et c'est sur ces zones des données expérimentales que nous allons travailler.

➜ Par contre, la simulation des valeurs de teneur en gaz impose de prendre en compte correctement les processus d'isolement des gaz et leur mise sous pression. C'est pourquoi nous avons artificiellement introduit dans le modèle, pour le calcul de la pression, un seuil d'isolement de l'air à partir duquel l'ensemble de l'air contenu dans les pores se met sous pression (s_{iso}). L'objectif principal du modèle physique de fermeture des pores n'est pas de résoudre les problèmes de variabilité des mesures de teneur en gaz, mais de proposer une explication aux variations des niveaux moyens obtenus pour des sites ou des conditions climatiques différentes. En conséquence, s_{iso} est considéré comme une valeur moyenne indépendante des problèmes de la variation saisonnière de la densité. D'autre part, nous considérerons que les couches hétérogènes ne sont pas responsables de l'isolement du gaz (Martinerie 1990), et que la valeur de s_{iso} est principalement fixée par le seuil de percolation. s_{iso} sera calé indirectement grâce aux trois sites pour lesquels nous avons simultanément les valeurs expérimentales de porosité fermée (volume poreux) et de teneur en gaz (volume du gaz isolé) (cf § III.1.2).

II.2 Equations de base du modèle

II.2.1 Définitions, notations et domaines de variation des variables

+ ρ : masse volumique du névé. (g/cm^3)
La zone de fermeture des pores quel que soit le site est comprise dans la gamme des masses volumiques modélisées de 0.7 g/cm3 à 0.9 g/cm3.

+ ρ_{gp} : masse volumique de la glace pure, fonction empirique de la température (g/cm^3)
(Lipenkov, communication personnelle) :

$$\rho_{gp}(T°C) = 0.9165 * (1-1.53.10^{-4} * T°C)$$

+ $\mathbf{V_{po}}$: volume des pores (ouverts) par unité de masse. (cm^3/g)
C'est la variable intermédiaire à travers laquelle le calcul du volume des bulles est effectué. V_{po} varie de ~ 0.35 à 0 cm^3/g.

+ $\mathbf{V_{bf}}$: volume des bulles (fermées) par unité de masse. (cm^3/g)
C'est la variable de sortie du modèle. Elle augmente de 0 à 0.025 cm^3/g.

+ **N** : nombre moyen de "grains moyens" par unité de masse. (g^{-1})
Ce nombre moyen de grains est calculé à partir du volume unitaire occupé par le grain moyen. N dépend entièrement de la longueur moyenne des arêtes et de la géométrie choisie pour le grain moyen (octaèdre tronqué dans le cas du névé).

+ **l** : longueur moyenne des arêtes de l'ensemble des grains. (mm)
Cette longueur est calculée à partir de la loi de croissance des grains adaptée pour transposer la croissance du rayon (cf chapitre III) en augmentation de la longueur d'arête dans le cas de grains ayant la géométrie moyenne du grain.

+ **l*** : longueur moyenne des arêtes des grains dont les pores sont ouverts. (mm)
Cette longueur, correspondant à la longueur moyenne des pores, est indispensable au calcul du volume des pores ouverts. l* est modifiée par deux phénomènes antagonistes : l'augmentation globale de taille de toutes les arêtes (liée au grossissement des grains) et la diminution de la taille moyenne des arêtes des grains dont les pores sont ouverts (application du critère de fermeture).

+ **n** : nombre moyen d'arêtes de l'ensemble des grains.
n est une constante, considérée comme égale au nombre d'arêtes du grain moyen. La figure (V.2) donne une valeur de 30 arêtes pour le grain moyen.

+ **n*** : nombre moyen d'arêtes des grains dont les pores sont ouverts.
n* varie suivant la figure V.2 en fonction de la taille relative des grains dont les pores sont ouverts. n* diminue depuis 12.85 jusqu'à la valeur limite inférieure de 6.4 arêtes.

+ **r** : rayon des pores (ouverts). (mm)
r est la variable indispensable au calcul de la valeur critique de la longueur des arêtes, à partir du critère de fermeture. La valeur de r est très variable suivant les sites et dépend de la densité et de la longueur des arêtes des grains.

+ **P** : pourcentage des grains dont les pores sont fermés.
Ce pourcentage est obtenu à partir de la distribution de la taille relative des grains et de la taille critique des grains dont les arêtes vérifient le critère de fermeture.

+ $\mathbf{f_v}$: facteur géométrique permettant de calculer le volume du grain moyen à partir de la longueur d'arête l. (Pour des octaèdres tronqués $f_v = 11.3$).

$$V = f_v \, l^3$$

+ $\mathbf{P_b}$: pression moyenne dans les bulles à une densité donnée. (bar)
P_b augmente depuis la pression atmosphérique en surface du site corrigée de la profondeur de la zone de fermeture jusqu'à ~ 2 à 3 bars (variable suivant les sites). Cette pression moyenne est aussi fonction du seuil d'isolement.

<u>Paramètres libres du modèle</u> :

+ α : critère de fermeture.
α est le rapport critique de la longueur sur le rayon du pore cylindrique engendrant le pincement de celui-ci.

+ **k** : proportion des arêtes d'un grain occupées par un pore.

+ $\mathbf{s_{iso}}$: seuil d'isolement.
Il correspond à la proportion du volume poreux fermé engendrant l'isolement et la mise sous pression des gaz présents dans la totalité du volume poreux. s_{iso} est à rapprocher d'un seuil de percolation.

<u>Paramètres climatiques d'entrée du modèle</u> :

+ **T** : température moyenne annuelle du site correspondant à la température à 10 m. (K)
Les sites étudiés représentent une plage de température comprise entre 217 K et 254 K.

+ **Acc** : Accumulation moyenne en surface. ($g/cm^2/an$)
Les sites étudiés représentent une plage d'accumulation comprise entre 2.2 $g/cm^2/an$ et 120 $g/cm^2/an$.

+ $\mathbf{P_f}$: Pression atmosphérique moyenne au niveau de la fermeture des pores. (bar)
Les sites étudiés représentent une plage de pression comprise entre 0.6 et 0.9 bars.

*Remarque :*Par convention, le terme volume poreux ouvert ou fermé désigne le volume des pores ou des bulles du matériau. Le volume poreux fermé ou volume des bulles fermées est généralement différent du volume des gaz, notamment obtenu par les mesures de teneur en gaz (influence de la pression dans les bulles).

II.2.2 Conditions générales de fonctionnement du modèle

➜ Densité et longueur moyenne des arêtes :

A chaque pas de temps, les routines comprenant le modèle de densification et la loi de croissance permettent de calculer indépendamment les valeurs de ρ_i et l_i.

➜ Volume poreux total :

L'équation de conservation de la masse permet, à chaque instant, à partir de la valeur de la densité, de calculer le volume poreux total associé à la masse m. Pour simplifier, nous travaillerons à partir d'une masse unitaire, et les volumes poreux seront donc des volumes spécifiques.

Considérons une masse de glace de masse volumique ρ_i, dans le cas général le volume total occupé par cette glace se décompose en volume des pores ouverts, volume des bulles fermée et volume des N_i grains de glace, et on a :

$$1 = \rho_i \left(N_i f_v l_i^3 + V_{bf_i} + V_{po_i} \right)$$

D'autre part, comme la masse est entièrement contenue dans les N_i grains de glace de densité ρ_{gp} :

$$1 = \rho_{gp} N_i f_v l_i^3 \qquad (V.2)$$

De cette équation, il est possible de tirer le nombre moyen de "grains moyens" (caractérisés par f_v) par unité de masse (N_i).

Finalement, à partir des deux relations précédentes, on arrive à l'équation permettant de calculer le volume poreux total associé à la masse unitaire :

$$(V_{bf_i} + V_{po_i}) = \frac{1}{\rho_i} - \frac{1}{\rho_{gp}} \qquad (V.3)$$

II.2.3 Volume des pores ouverts avant la fermeture

Les équations du modèle reposent principalement sur le calcul du rayon des pores ouverts, à partir duquel sera calculée la longueur limite des arêtes entraînant le pincement du pore.

Le volume des pores ouverts se calcule aisément en considérant la géométrie du grain moyen, en faisant le bilan du volume des pores qui lui sont associés, puis en multipliant ce volume par le nombre de "grains moyen" par unité de masse (N_i) :

$$V_{po_i} = \underset{(a)}{(k\ n)}\ \underset{(b)}{(\pi\ r_i^2\ l_i)}\ N_i$$

Avec (a) : nombre de pores associés à un grain.
(b) : volume d'un pore cylindrique de rayon r_i et de longueur l_i.

D'autre part, comme dans cette zone tous les pores sont ouverts, l'équation (V.3) peut s'écrire :

$$V_{po_i} = \frac{1}{\rho_i} - \frac{1}{\rho_{gp}}$$

Les deux relations précédentes associées à l'équation (V.2) pour exprimer N_i vont permettre de calculer le rayon des pores :

$$r_i = \sqrt{l_i^2\ \frac{(\rho_{gp}-\rho_i)}{\rho_i}\ \frac{f_v}{kn\pi}} \qquad (V.4)$$

Avant la première étape de fermeture, le modèle permet à chaque instant de calculer le rayon r_i résultant des étapes de densification (ρ_i) et de grossissement (l_i).

II.2.4 Application du critère de fermeture

A chaque pas de temps, le rayon moyen calculé est confronté aux différentes valeurs possibles de la longueur des arêtes (liées à la distribution de la taille relative des grains et à la longueur moyenne des arêtes). Tous les grains ayant une longueur d'arête supérieure à α fois le rayon, voient tous les pores qui leurs sont associés se fermer.

Le calcul principal lié à l'application du critère de fermeture consiste à établir la quantité de grains dont les pores viennent de se fermer. Simultanément, il faut calculer la nouvelle taille moyenne l* et le nouveau nombre d'arêtes moyen n*, des grains dont les pores sont ouverts.

L'application du critère de fermeture fournit une longueur d'arête critique, mais la distribution de la taille des grains ne porte pas directement sur la longueur des arêtes mais sur le rayon équivalent (cf résultats

de la simulation d'Anderson et al. (1989) dans le chapitre III). Il faut donc à partir de la longueur critique calculer le rayon critique équivalent. Ce passage n'est pas trivial, car le volume d'un grain dépend de la longueur de ses arêtes mais aussi de sa géométrie.

➜ Relation entre la taille relative (R/R_{moy}) et la longueur d'arête relative (l/l_{moy}) :

Le volume d'un grain de longueur d'arête l s'écrit :

$$V = m\ l^3$$

Avec m : facteur géométrique permettant de calculer le volume d'un grain à partir de la longueur d'arête. (pour le grain moyen ayant une forme d'octaèdre tronqué $m = f_v = 11.3$).

Le facteur m est fonction de la morphologie du grain, et dans le cas de polyèdres réguliers m s'exprime en fonction des paramètres topologiques : nombre de faces, nombre d'arêtes par face et nombre de faces par sommet (Budworth 1970). A partir de cette équation de m pour les polyèdres réguliers, des données topologiques issues d'Anderson et al. (1989) et de l'hypothèse supplémentaire de polyèdres trivalents (3 faces par sommets), nous avons calculé les variations de m en fonction de la taille relative des grains au sens d'Anderson R/R_{moy} (cf Fig.V.4).

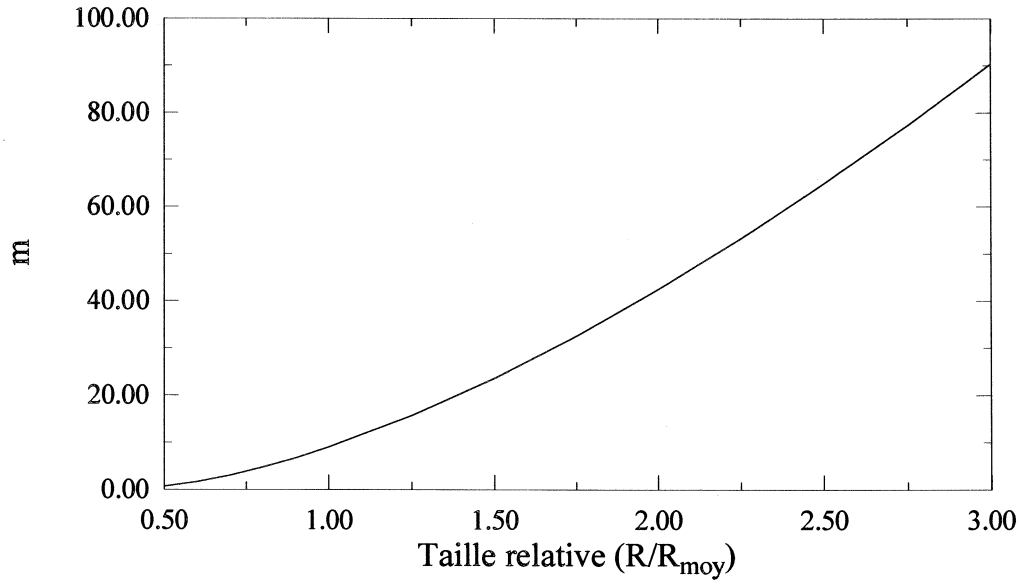


Figure V.4 : *Variation du facteur géométrique (m) permettant de calculer le volume d'un grain en fonction de sa taille relative.*

Remarque : pour le grain de taille moyenne, la relation obtenue (Fig.V.4) donne une valeur de m de 9.8 légèrement inférieure à celle utilisée dans le modèle pour l'octaèdre tronqué (11.3).

Le volume relatif permet de relier R/R_{moy} à l/l_{moy} :

$$\frac{V}{V_{moy}} = \left(\frac{R}{R_{moy}}\right)^3 = \frac{m}{f_v}\left(\frac{l}{l_{moy}}\right)^3$$

Connaissant les variations de m avec R/R_{moy}, l'équation précédente permet d'exprimer l/l_{moy} en fonction de R/R_{moy}. Pour R/R_{moy} compris entre 0.4 et 3, nous avons pu interpoler les variations de l/l_{moy} par une droite d'équation : $l/l_{moy} = 0.203 * R/R_{moy} + 0.824$.

Des variations de R/R_{moy} entre 0.4 et 4 engendre des variations de la longueur relative des arêtes beaucoup plus réduites entre 0.9 et 1.6. La relation entre R/R_{moy} et l/l_{moy} étant linéaire, il est aisé d'obtenir R/R_{moy} en fonction de l/l_{moy}.

➜ Application du critère de fermeture :

Comme décrit précédemment, le critère fournit une longueur critique d'arête. A partir de cette longueur critique d'arête les relations linéaires précédentes entre R/R_{moy} et l/l_{moy} permettent de connaître la taille relative critique associée à l'application du critère.

La distribution de la taille relative permet alors de calculer le pourcentage de grains qui viennent de dépasser au pas i la taille relative critique (cf Fig.V.5).

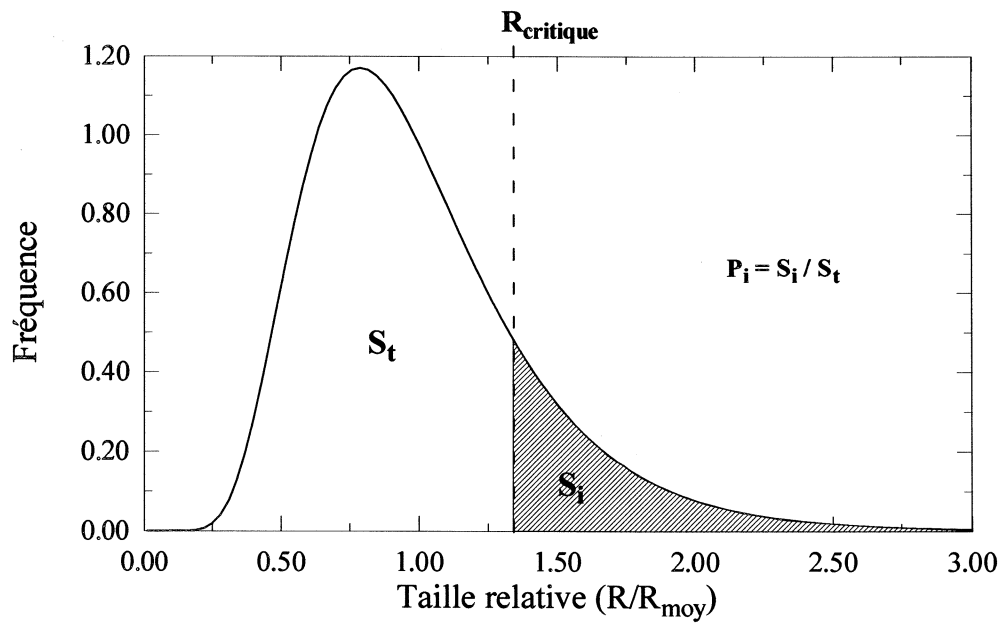


Figure V.5 : *Application du critère de fermeture au niveau de la distribution de la taille relative des grains.*

* Le rapport des aires S_i sur S_t fournit le pourcentage des grains dont les pores sont fermés à l'instant i (P_i).

* En travaillant sur le même principe, on peut calculer le nombre moyen d'arêtes des grains dont les pores sont ouverts (n_i^*), en pondérant le calcul de cette valeur moyenne par le rapport de la surface de la classe des grains ayant la taille relative considérée sur S_t. Le nombre d'arêtes de chaque classe est donné par la relation représentée dans la figure V.2.

* De même le calcul de la longueur moyenne des arêtes des grains dont les pores sont ouverts (l_i^*) est effectué à partir d'une moyenne pondérée de la même façon par le rapport des surfaces, et où la longueur de l'arête de chaque classe est donnée par la relation reliant l/l_{moy} à R/R_{moy}.

II.2.5 Evolution du volume des pores fermés pendant la fermeture

Nous allons décrire la succession des différentes étapes du modèle permettant de passer de l'instant t_i à t_{i+1}. Le fait de discrétiser et de séparer les différentes étapes de l'évolution du névé engendre des modifications transitoires des paramètres. Les modifications transitoires liées aux effets de la densification et du grossissement avant l'application finale du critère de fermeture donneront lieu à des variables transitoires notées avec un signe : (′) sur la variable au pas i.

A la fin d'une itération, à l'instant t_i on connaît :

+ la densité : ρ_i

+ la longueur moyenne des arêtes des grains : l_i

+ le volume des pores fermés : $V_{bf\,i}$

+ la longueur moyenne des pores ouverts (ou la longueur des arêtes des grains dont les pores sont ouverts) : l_i^*.

+ le pourcentage des grains dont les pores sont fermés. P_i.

➜ Densification : $\rho_i \rightarrow \rho_{i+1}$

La densification engendre une diminution globale de la porosité totale. Par hypothèse, la glace se déforme à la même vitesse près des pores ouverts ou des bulles fermées, le volume des bulles fermées va donc diminuer proportionnellement à la diminution du volume poreux total :

$$V_{bf_i} \rightarrow V'_{bf_i}$$

$$V'_{bf_i} = \frac{V_{bf_i}}{V_{bf_i} + V_{po_i}} \left(\frac{1}{\rho_i} - \frac{1}{\rho_{i+1}} \right)$$

Le volume des bulles diminuant, l'air occlus à l'instant i se met sous pression proportionnellement à cette diminution de volume. Le calcul de la valeur moyenne de la pression au pas i+1 sera effectué après l'incorporation de l'influence des nouvelles bulles (application du critère).

➜ Grossissement des grains : $l_i \rightarrow l_{i+1}$

Ce grossissement de tous les grains engendre aussi une augmentation de la longueur moyenne des arêtes des grains dont les pores sont ouverts, donc de la longueur moyenne des pores. Nous faisons l'hypothèse que les augmentations de l et l* liées au grossissement sont identiques :

$$l_i^* \rightarrow l_i^{*\prime}$$

$$l_i^{*\prime} = l_i^* + (l_{i+1} - l_i)$$

➜ Diminution du rayon des pores : $r_i \rightarrow r_{i+1}$

L'augmentation de la densité, de la taille des grains et de la longueur des pores engendre l'évolution du volume des pores ouverts, et par conséquent celle de leurs rayons.

Le nouveau volume des pores ouverts avant l'étape de fermeture de nouveaux grains (V'_{poi}) se déduit directement de l'équation (V.2) :

$$V_{po_i} \rightarrow V'_{po_i}$$

$$V'_{po_i} = \frac{1}{\rho_i} - \frac{1}{\rho_{gp}} - V'_{bf_i}$$

Le volume des pores ouverts avant la nouvelle étape de fermeture (V'_{poi}) peut aussi se calculer à partir du volume poreux associé aux grains dont les pores sont ouverts :

$$V'_{po_i} = \frac{(1 - P_i)}{f_v \, \rho_{gp} \, l_{i+1}^3} \, k \, n_i^* \, \pi \, r_{i+1}^2 \, l_i^{*\prime}$$

Les deux relations précédentes permettent d'extraire la variation du rayon des pores :

$$r_i \rightarrow r_{i+1}$$

$$r_{i+1} = \sqrt{\left(\frac{\rho_{gp}}{\rho_{i+1}} - \rho_{gp} \, V'_{bf_i} - 1 \right) \frac{f_v \, l_{i+1}^3}{k \, n_i \, \pi \, l_i^{*\prime} \, (1 - P_i)}} \qquad (V.5)$$

➜ Application du critère de fermeture :

Connaissant le nouveau rayon des pores après les étapes de densification et de grossissement, le critère de fermeture est appliqué comme décrit dans le § II.2.4 avec l_{i+1} et r_{i+1}.
L'application du critère permet de calculer le nouveau pourcentage des grains dont les pores sont fermés : P_{i+1}, la nouvelle longueur moyenne des pores l^*_{i+1} et le nouveau nombre moyen de pores par grains dont les pores sont ouverts n^*_{i+1}.

➜ Calcul du volume des pores fermés (bulles) :

Le volume des pores fermés est calculé à partir de la diminution du volume des pores ouverts liée à l'application du critère de fermeture ($V'_{po\,i}$ -$V_{po\,i+1}$) :

$$V'_{bf_i} \rightarrow V_{bf_{i+1}}$$

$$V_{bf_{i+1}} = V'_{bf_i} + \left(V'_{po_i} - V_{po_{i+1}} \right)$$

$$V_{bf_{i+1}} = V'_{bf_i} + \frac{k\ \pi\ r_{i+1}^2}{f_v\ \rho_{gp}\ l_{i+1}^3} \left[n_i^*\ l_i^{*'}\ (1-P_i) - n_{i+1}^*\ l_{i+1}^*\ (1-P_{i+1}) \right] \qquad (V.6)$$

➜ Calcul de la pression moyenne dans les bulles :

Le volume qui a été fermé entre le pas i et i +1 se met progressivement sous pression. La pression de ce volume de gaz au pas j > i+1 est calculée à partir de la relation (V.1) et de la densité de fermeture (ρ_{i+1}). La pression moyenne de l'ensemble des gaz occlus au pas j est alors calculée à partir de la moyenne des pressions de chacun des éléments de volume fermés lors des pas précédents pondérée par la quantité d'air piégée.

III. Résultats de la modélisation

Le modèle de fermeture permet à chaque pas de temps de calculer la densité, la taille moyenne des grains, le volume des pores fermés et la pression moyenne dans les bulles. Tous ces paramètres peuvent être confrontés à des mesures expérimentales directes. La validation du modèle de densité et de la loi de croissance a été réalisée dans les chapitres III et IV. Seul le volume des pores fermés et la pression dans les bulles sont des sorties originales du modèle de fermeture, que nous allons comparer aux mesures expérimentales de porosité fermée et de teneur en air.

III.1 Fermeture des pores et mesures expérimentales de porosité fermée

III.1.1 Mesures expérimentales du volume des pores fermés

Les mesures expérimentales de la porosité fermée utilisées dans ce travail ont été réalisées par J.M. Barnola sur des échantillons de névé de Summit (Groenland), Vostok et De08 (Antarctique). Les caractéristiques climatiques et la localisation des sites sont dans l'annexe A.

La méthode expérimentale utilisée est similaire à celle décrite par Schwander et Stauffer (1984) et Stauffer et al. (1985). Elle reprend le principe de mesure utilisé par les pycnomètres pour les matériaux classiques.

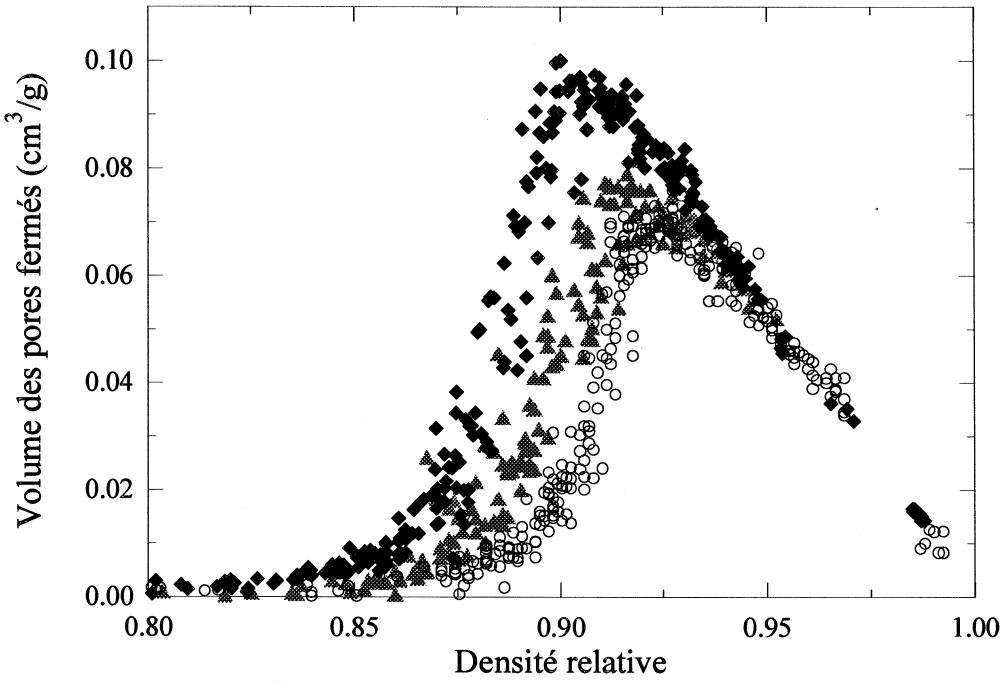


Figure V.6 : *Courbes expérimentales du volume des pores fermés en fonction de la densité relative à De08 (◆), Summit (▲) et Vostok (○).*

La figure précédente regroupe l'ensemble des résultats expérimentaux sur les trois sites. Les principales observations sont la largeur de la zone de fermeture et son décalage en densité en fonction des sites. Il semble que plus la température moyenne du site est faible, plus la fermeture des pores commence à une densité élevée. Ce résultat est en bon accord avec la teneur en gaz. Concernant ces courbes expérimentales, notre objectif est de fournir grâce à l'utilisation du modèle une explication physique au décalage observé entre les sites, et de reproduire correctement la largeur de la zone de fermeture.

III.1.2 Optimisation des paramètres libres sur le site de Vostok

L'étude de la structure du névé a permis de contraindre les paramètres liés à la description géométrique:

largeur de la distribution de la taille relative, et évolution de la géométrie en fonction de la taille relative. De plus, il a été montré que ces paramètres ne dépendent pas du site étudié (cf chapitre III).

Il ne reste alors plus que trois paramètres libres, définis dans le § II.2.1 :

+ α : le critère de fermeture.

+ k : la proportion des arêtes d'un grain occupée par un pore.

+ s_{iso} : le seuil d'isolement.

+ Le critère de fermeture est un critère purement géométrique qui ne dépend pas des caractéristiques climatiques du site. D'après Budworth (1970), la surface d'un cylindre devient instable au regard de son énergie de surface lorsque sa longueur devient égale à sa circonférence. Suivant cette hypothèse, la valeur de α est égale à 2π quel que soit le matériau. Cette valeur sera adoptée pour le névé. En effet, Budworth (1970), avec un raisonnement purement géométrique et un critère égal à 2π arrive à une porosité à la fermeture des pores d'environ 8 %, cette valeur est en complet accord avec les mesures de porosité fermée dans le névé polaire.

Cependant la possibilité d'une valeur sensiblement différente n'est pas à écarter, compte-tenu de l'unique référence à notre disposition et de l'absence de données concernant spécifiquement les pores du névé (cf test de sensibilité § III.3).

+ k est le seul paramètre du modèle pouvant varier suivant les sites en fonction des conditions climatiques ou des différences de structure qui peuvent en découler. La proportion des arêtes des grains occupée par un pore dépend de la dispersion de la phase poreuse dans le matériau, donc de l'empilement initial des grains (cf § IV pour l'analyse des relations entre k et la structure du névé). Cependant, les données de structure sont trop dispersées pour contraindre efficacement ce paramètre. Pour chacun des sites, nous optimiserons la valeur de k pour, soit reproduire directement les courbes de volume des pores fermés, soit pour retrouver la valeur de la densité à la fermeture donnée par les mesures de teneur en air. Dans le cas du névé de Vostok, la valeur de k est de 0.38. La valeur de k est relative au critère de fermeture, il est donc important de maintenir α constant pour effectuer des comparaisons entre les sites (cf § III.3).

La figure (V.7) reproduit les variations expérimentales du volume des pores fermés à Vostok et le résultat obtenu par la modélisation avec les paramètres précédemment optimisés. Le volume des pores fermés modélisé augmente au fur et à mesure que les pores se ferment en se pinçant, puis il atteint un maximum et commence à décroître lorsque la diminution du volume liée à la densification devient prépondérante.

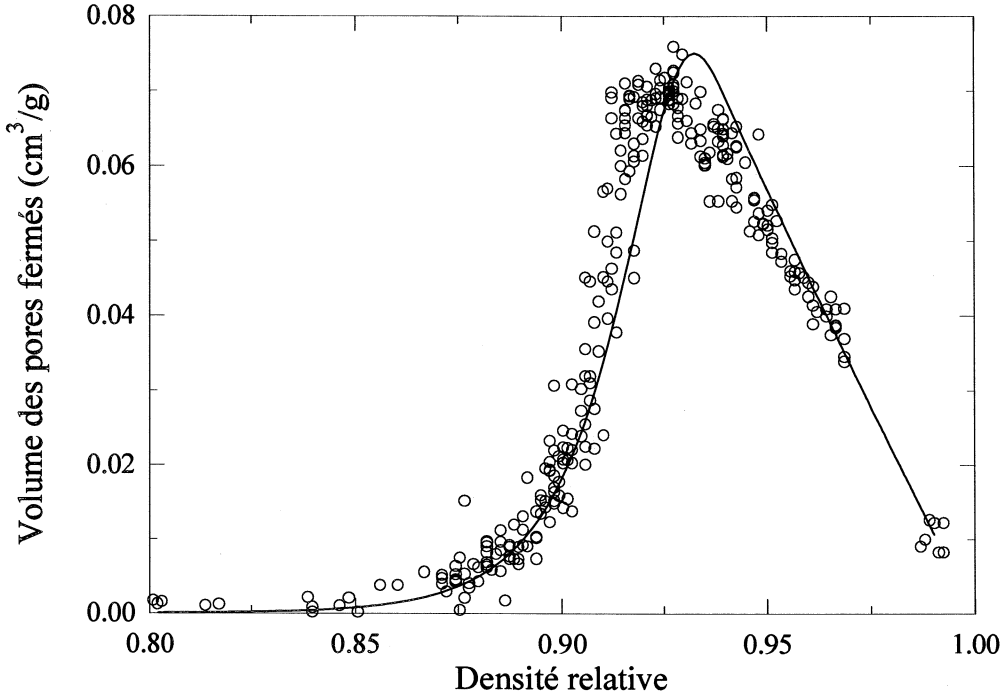


Figure V.7 : *Variation du volume des pores fermés à Vostok.*
(O) mesures expérimentales effectuées par J.M. Barnola.
(——) résultats du modèle avec k = 0.38.

Comme prévu, le modèle reproduit bien le début et la fin de la fermeture où l'isolement progressif des pores est correctement reproduit par le pincement des canaux. Par contre, à partir d'un certain volume isolé, les phénomènes de percolation viennent perturber l'isolement progressif par pincement. Des clusters de volumes plus importants se retrouvent déconnectés de la surface, entraînant une augmentation très rapide du volume isolé mesuré expérimentalement. Le modèle n'étant pas conçu pour reproduire ces phénomènes, il s'écarte des mesures.

Cependant, l'écart observé reste limité. Ceci pouvant être induit par une autre perturbation liée cette fois ci à la méthode expérimentale et à la réouverture de pores lors de la découpe des échantillons, entraînant une sous-estimation du volume réellement isolé. Ces effets des bulles coupées sont parfaitement visibles sur la figure (V.7), où le volume expérimental des pores fermés même après la fermeture de l'ensemble des pores ne varie pas directement comme le volume poreux total. En effet, pour une masse volumique de 0.86 g/cm^3, la persistance de pores encore connectés à la surface est très improbable, alors que la mesure du volume des pores fermés reste inférieure au volume total des pores. Ce problème des bulles coupées et des corrections adaptées à appliquer a été très bien analysé par Martinerie (1990). La correction du volume rouvert par la découpe des échantillons est possible pour la glace où la taille et la dispersion en volume des inclusions gazeuses sont connues. Par contre, cette correction n'est pas réalisable pour les mesures sur le névé où la taille et la forme des "clusters" isolés varient très rapidement et de façon très importante avec la densité (d'après les formes des pores observées sur les sections 2D).

Compte-tenu de ces constatations, la valeur de k a été optimisée afin que le modèle reproduise les variations expérimentales du volume isolé au début de la zone de fermeture, où l'isolement progressif par pincement est prépondérant.

+ Le paramètre s_{iso} n'influence dans le modèle que le calcul de la pression moyenne dans les bulles, donc la quantité d'air présent à une densité donnée. Il n'affecte pas la variation du volume poreux fermé en fonction de la densité. L'intérêt de ce paramètre est de pouvoir retrouver la valeur de la densité à la fermeture donnée par les mesures de teneur en air (cf § III.3). Le seuil d'isolement peut-être assimilé au seuil de percolation précédemment défini (cf § II.1.4).

Le seuil d'isolement sera optimisé une fois pour toutes sur le site de Vostok et s_{iso} sera considéré comme invariant suivant les sites.

Pratiquement, la valeur de s_{iso} est calée à partir du volume des pores fermés (optimisation de la valeur de k), et dans le but de retrouver la densité à la fermeture donnée par la teneur en gaz. Le modèle qui calcule à chaque densité la pression moyenne des gaz occlus dans les bulles (P_b) va permettre, en utilisant la relation (V.1) d'évaluer la densité moyenne à la fermeture des pores :

$$\rho_f = \frac{P_f \, \rho_{gp}}{P_f + P_b \left(\frac{\rho_{gp}}{\rho} - 1 \right)} \qquad (V.7)$$

Il reste à optimiser s_{iso} pour que la valeur de ρ_f calculée à l'aide de la relation (V.7) et de la pression moyenne dans les bulles (P_b) donnée par le modèle à la densité ($\rho = 0.9$) corresponde à la densité de la fermeture donnée par la mesure de teneur en gaz. Cette optimisation impose une valeur de s_{iso} correspondant à un volume des bulles fermées équivalent à 30 % du volume poreux total. Cette valeur est à rapprocher des 38 % obtenus par comparaison directe entre les courbes expérimentales de porosité fermée et les densités à la fermeture données par la teneur en air (Barnola, communication personnelle). Le pourcentage issu de la modélisation est plus faible, car les courbes modélisées du volume des bulles isolées sont en dessous de celles obtenues expérimentalement qui prennent en compte une partie des "clusters" isolés (cf phénomène de percolation § II.1.4). Cette valeur du paramètre s_{iso} correspond à environ 15 % des grains ayant dépassé la longueur critique d'arête entraînant la fermeture.

Il faut noter que la densité ρ_f calculée à partir de la relation V.7 et de la pression dans les bulles est très peu différente de la valeur de la densité relevée directement au niveau du seuil d'isolement. Cela signifie que la pression dans les bulles fermées avant l'application du seuil influence très peu le calcul de la pression moyenne P_b de l'ensemble des bulles.

La bonne qualité de l'optimisation de s_{iso}, ainsi que la validité de l'hypothèse d'invariance de s_{iso} suivant les sites pourront être vérifiées sur les deux autres sites pour lesquels nous avons à la fois les courbes de volume des pores fermés et la valeur de la teneur en air.

III.1.3 Validation sur les sites de De08 et Summit

Pour cette étape de validation sur De08 et Summit, seuls les paramètres climatiques du modèle ont été modifiés pour prendre en compte les caractéristiques des deux sites. Le critère de fermeture et le pourcentage d'isolement restent identiques à ceux optimisés pour Vostok. Le paramètre libre k à été optimisé sur chacun des sites pour reproduire les courbes expérimentales du volume isolé.

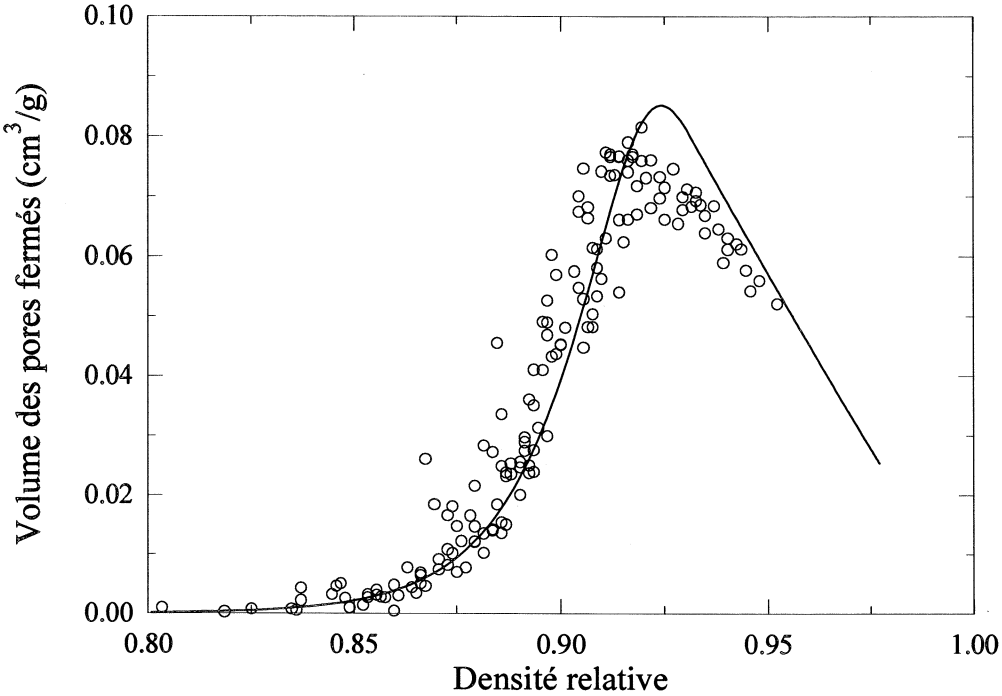


Figure V.8a : *Variation du volume des pores fermés à Summit.*
(O) mesures expérimentales effectuées par J.M. Barnola.
(—) résultats du modèle avec k = 0.43 et les paramètres climatiques de Summit.

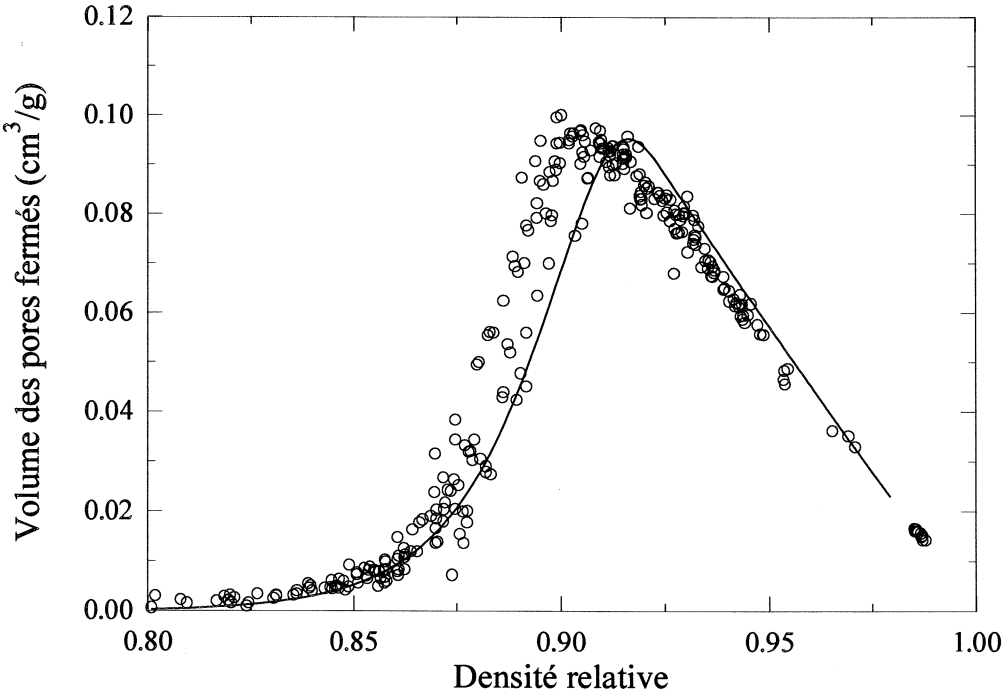


Figure V.8b : *Variation du volume des pores fermés à De08.*
(O) mesures expérimentales effectuées par J.M. Barnola.
(—) résultats du modèle avec k = 0.48 et les paramètres climatiques de De08.

En dehors du changement des paramètres climatiques associés au site, la variation uniquement du paramètre k permet de reproduire les mesures expérimentales de volume isolé à Vostok (k = 0.38), De08 (k = 0.48) et Summit (k = 0.43). Les variations de la densité de la zone de fermeture en fonction des sites sont très bien reproduites par le modèle et le changement du paramètre k.

Le modèle est aussi conçu pour calculer la densité à la fermeture donnée par les mesures de teneur en gaz (V.7). Sans changer le pourcentage d'isolement par rapport à Vostok, et utilisant la valeur de k optimisée pour reproduire le début des courbes de volume isolé (cf Fig.V.8), le modèle permet de retrouver avec une bonne précision les valeurs expérimentales (Tab.V.1).

Site	T_f (°C)	V_f (teneur en gaz) (cm^3/g)	ρ_f (teneur en gaz) (g/cm^3)	ρ_f (modèle) (g/cm^3)
De08	-18	0.135	0.818	0.817
Summit	-22	0.122	0.828	0.828

Tableau V.1 : Densité à la fermeture donnée par les mesures expérimentales de teneur en gaz, et calculée par le modèle à partir du volume d'air isolé à la densité de 0.9.

L'optimisation de k sur les courbes expérimentales du volume des pores fermés permet de retrouver (avec s_{iso} = 30%) les valeurs de la densité à la fermeture données par les mesures de teneur en gaz. Ce résultat confirme bien, l'hypothèse d'une valeur constante du seuil d'isolement en fonction des sites. Le bon fonctionnement de la relation inverse (calage de k sur la teneur en air pour obtenir les courbes de volumes des pores fermés) a aussi été vérifié.

Ce résultat va permettre de reconstruire l'évolution du volume des pores isolés pour les sites où seul la teneur en gaz a été mesurée. De cette façon, il va être possible d'obtenir les variations du paramètre k sur de nombreux sites, et ainsi de mieux comprendre les relations entre la structure du névé (k) et les conditions climatiques.

III.2 Fermeture des pores et teneur en gaz

III.2.1 Mesures expérimentales de teneur en gaz :

Nous avons utilisé les mesures expérimentales de teneur en air obtenues par Martinerie et al. (1992 et 1994), suivant la technique mise au point par Raynaud (1977) et Lebel (1979). Le principe de cette méthode consiste à faire le vide sur un échantillon de glace placé dans une enceinte, puis à fondre et regeler cet échantillon pour en extraire le gaz présent dans les bulles. Une mesure de la pression et de la température permet grâce à la loi des gaz parfaits de calculer la teneur en gaz: V (cm^3/g) qui correspondra au volume des gaz présents dans l'échantillon et ramené à 1 atmosphère et 273 K. Le détail de la méthode expérimentale et des corrections de bulles coupées se trouvent dans (Martinerie 1990).

Les relations permettant de calculer le volume poreux (V_f) ou la densité (ρ_f) à la fermeture des pores à partir de la mesure de teneur en gaz, ainsi que les principaux résultats sont donnés en introduction de ce chapitre.

III.2.2 Variations de k en fonction des sites

Dans ce paragraphe, nous allons étudier comment les variations de la teneur en gaz en fonction de la température du site sont transposées au niveau de la valeur du paramètre libre du modèle (k). La teneur en gaz et la valeur de k à vostok pour des conditions climatiques glaciaires seront spécifiquement étudiées dans le § IV.

La valeur de k a été optimisée pour chacun des sites étudiés (cf Annexe A pour les caractéristiques climatiques et la localisation des sites), afin de retrouver la valeur de la densité moyenne à la fermeture donnée par la mesure de teneur en gaz (cf Tab.V.2).

Sites	T_f (°C)	V_f (cm^3/g)	ρ_f (g/cm^3)	k
Vostok	-55.5	0.1075	0.840	0.380
De08	-19	0.135	0.818	0.475
Summit	-32	0.122	0.828	0.435
Km 105	-24	0.130	0.822	0.465
Km 200	-30	0.119	0.830	0.420
Byrd	-28	0.126	0.825	0.440
D57	-36	0.128	0.824	0.450
Mizuho	-35	0.128	0.824	0.450
Dôme C	-54	0.1075	0.840	0.38
Pole sud	-51	0.1105	0.836	0.405

Tableau V.2 : *Valeurs du paramètre k optimisées pour retrouver les densités à la fermeture données par les mesures de teneur en gaz (ρ_f) en fonction des sites.*

A partir des résultats précédents nous avons tracé sur la figure (V.9), les variations de k en fonction de la teneur en gaz pour l'ensemble des névés actuels étudiés.

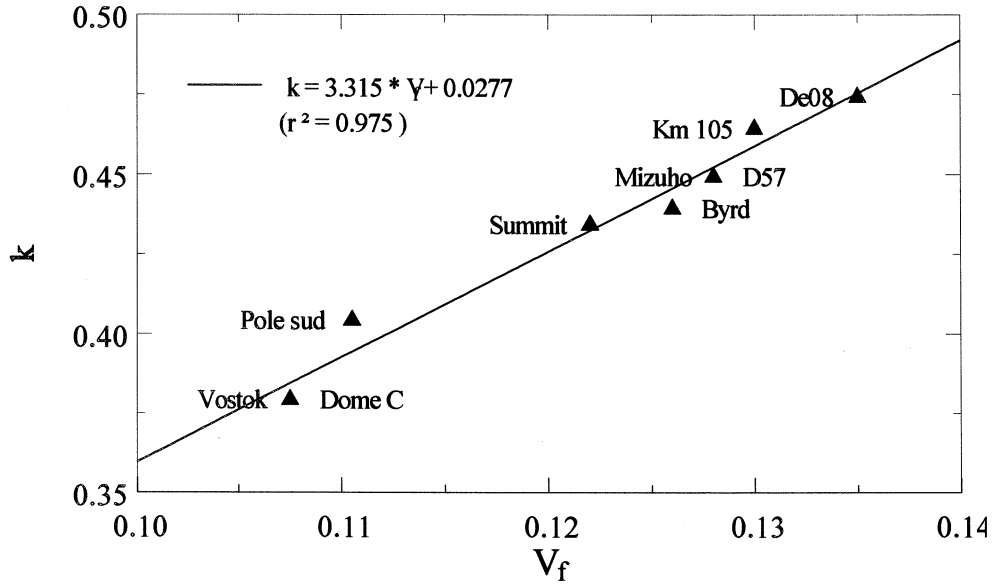


Figure V.9 : *Variation du paramètre k en fonction du volume poreux à la fermeture des pores (V_f) donné par la teneur en gaz des sites étudiés.*

Dans la plage de variation de V_f étudiée (recouvrant la majorité des sites polaires où la fusion estivale est négligeable), nous trouvons une relation linéaire entre le paramètre k du modèle et le volume poreux à la fermeture donné par les mesures de teneur en air.

La bonne corrélation entre k et V_f, va permettre pour les sites actuels de modéliser l'évolution de la porosité fermée en fonction de la densité uniquement à partir d'une seule mesure de teneur en air dans la glace. Ce résultat est immédiatement vérifiable pour les trois sites de Vostok, De08 et Summit pour lesquels nous trouvons une valeur de k optimisée pour retrouver la teneur en air identique à celle obtenue pour reproduire les courbes de porosité fermée.

Ce résultat est très important, notamment pour le modèle de transport des gaz dans le névé (chapitre VI) dont le profil de porosité fermée est une entrée indispensable.

Remarque : le modèle calcule l'évolution de la porosité fermée (ou du volume des pores fermés) en fonction de la densité, mais l'utilisation des résultats du modèle de densification (chapitre IV) permet facilement de passer de la densité à la profondeur.

III.3 Tests de sensibilité

Nous avons testé la sensibilité du modèle à tous les paramètres définis dans le § II, même ceux théoriquement contraints par les données sur la structure. Seuls les résultats des tests entraînant une variation significative des formes des courbes du volume des pores fermés sont présentés dans ce paragraphe. Pour chacune des courbes du volume des pores fermés, la valeur de la densité moyenne à la fermeture issue de la quantité de gaz isolée (fermeture au sens teneur en gaz) est donnée. Enfin, un test particulier est effectué sur l'influence du pourcentage d'isolement sur la teneur en gaz et la densité moyenne à la fermeture qui en découle.

Chaque test est effectué pour des conditions climatiques correspondant au site de Vostok avec trois valeurs pour chaque paramètre testé : la valeur moyenne et la valeur moyenne minorée et majorée de 10 %.

➜ Largeur de la distribution :

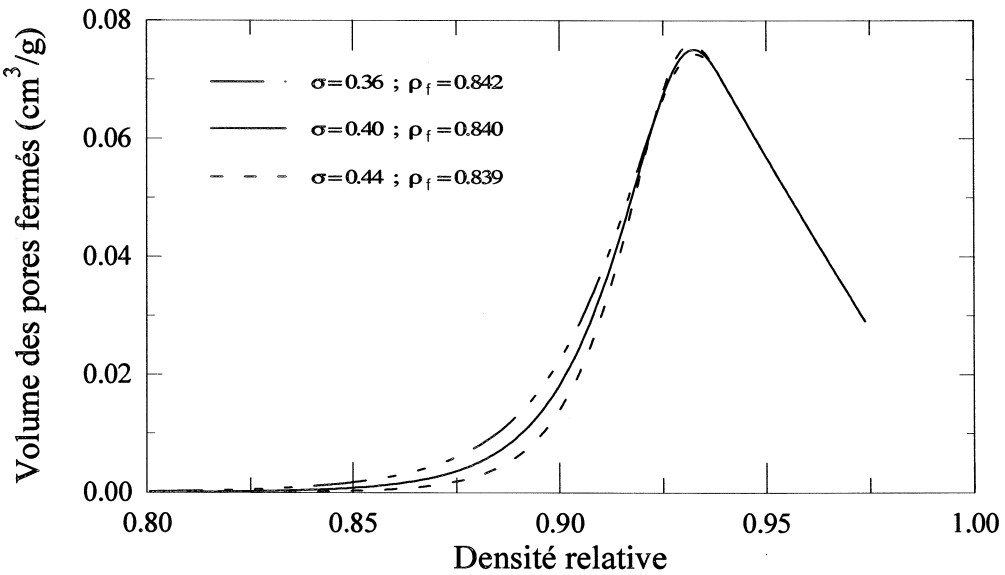


Figure V.10 : *Test de sensibilité à la largeur de la distribution de la taille relative des grains (σ).*

Ce premier test montre l'importance fondamentale de la largeur de la distribution qui régit, notamment au début de la fermeture, la vitesse d'isolement du volume (courbure). σ est le seul paramètre qui influence notablement la courbure initiale du volume des pores fermés modélisé. Si la forme de la distribution et sa largeur n'étaient pas contraintes par les données expérimentales sur la structure, le modèle grâce aux données de porosité fermée permettrait de fixer la largeur de la distribution avec une incertitude inférieure à 10 %.

Le fait que la largeur expérimentale (étude de structure cf chapitre III) de la distribution permettent de modéliser parfaitement la courbure au début de la zone de fermeture (Fig.V.7, V.8 et V.10) est une validation très forte des hypothèses réalisées lors l'élaboration du modèle.

➜ Critère de fermeture :

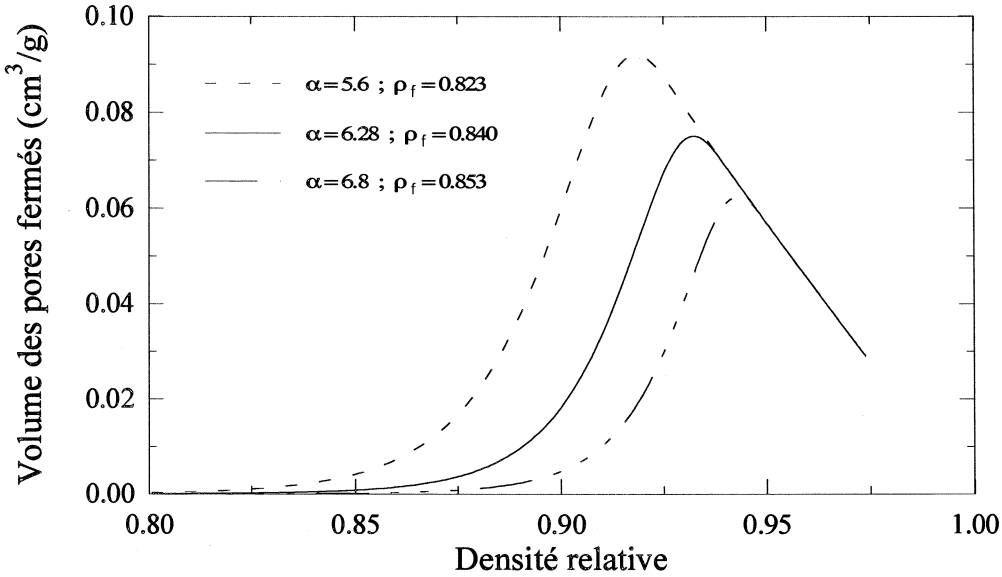


Figure V.11 : *Test de sensibilité à la valeur du critère de fermeture (α).*

➜ Proportion des arêtes occupées par un pore :

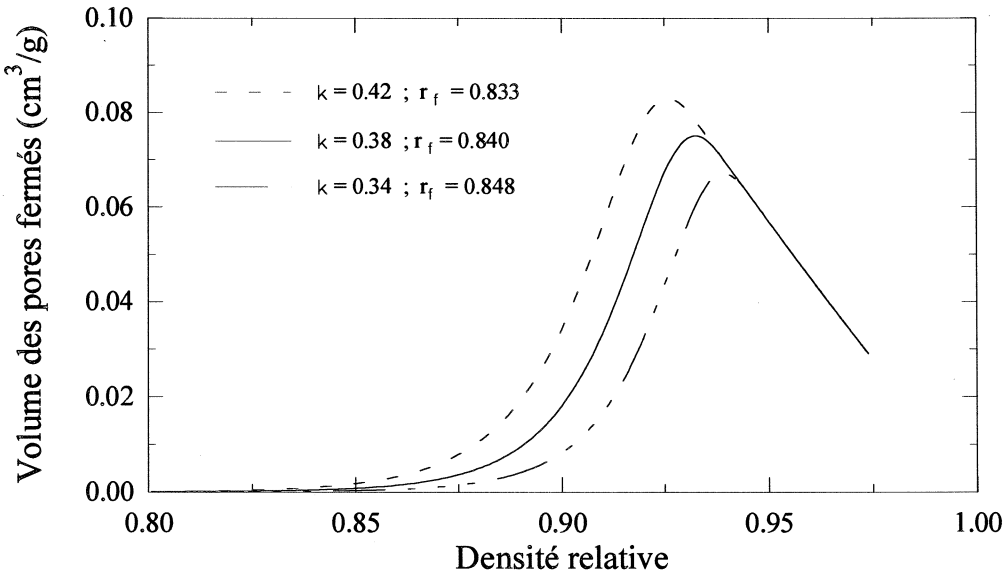


Figure V.12 : *Test de sensibilité à la proportion des arêtes occupées par un pore (k).*

Ces deux derniers tests montrent le rôle équivalent joué par k et α au niveau de la modélisation du volume des pores fermés. Ces deux paramètres ne modifient pas la courbure au début de la zone de fermeture, mais ils fixent la position en densité de la zone de fermeture.

Ces deux paramètres ne sont pas contraints directement par d'autres données expérimentales. Cependant, en nous référant aux travaux de Budworth (1970), nous avons pris le parti d'utiliser une valeur constante pour α et de laisser varier k comme unique paramètre libre du modèle (cf § III.1.2). Les valeurs de k sont donc relatives à la constante utilisée pour le critère de fermeture.

Les possibilités de contraindre k par les données de structure seront discutées dans le paragraphe suivant. Une simple fourchette des variations mesurées de la valeur de k permettrait de confirmer l'hypothèse de Budworth de $\alpha = 2\pi$ dans le cas du névé.

➜ Pourcentage d'isolement et teneur en gaz :

Ce paramètre ne modifie pas les courbes modélisées de volume des pores fermés, mais il influence la valeur de la densité moyenne à la fermeture calculée pour représenter les mesures de teneur en gaz (cf § II.3.4). La sensibilité du modèle à ce paramètre a été testée en traçant les variations de la densité moyenne à la fermeture (Fig.V.13).

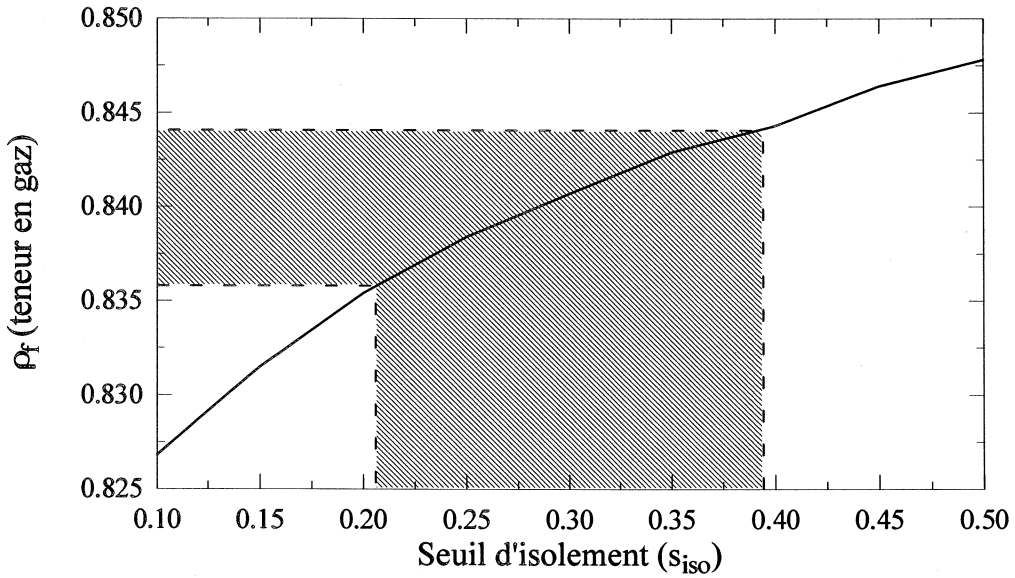


Figure V.13 : *Variation de la densité moyenne à la fermeture modélisée en fonction du seuil d'isolement (s_{iso}). Comparaison avec l'incertitude de la mesure expérimentale.*

La densité moyenne à la fermeture calculée par le modèle est très influencée par la valeur du seuil d'isolement choisi. Cependant, ces variations sont à comparer à l'incertitude de la densité à la fermeture donnée par la mesure expérimentale de teneur en gaz ($\rho_f = 0.840 \pm 0.004$). Cette fourchette de valeur sur ρ_f donne une valeur du seuil d'isolement moyen de 30 % et une incertitude de plus ou moins 10 % (cf Fig.V.13). Ce résultat permet de concilier tout à fait la valeur du seuil modélisée et la valeur empirique (38%) proposée par Barnola (Communication Personnelle).

III.4 Bilan des résultats de la modélisation pour les conditions climatiques actuelles

III.4.1 Variation de k en fonction de la température

k et V_f étant fortement corrélés (cf Fig.V.9) et V_f étant une fonction linéaire de la température du site, nous pouvons établir une relation liant directement k à la température moyenne annuelle du site. Pour cela, nous avons porté sur la figure (V.14), les valeurs de k obtenues à partir de l'ensemble des données expérimentales à notre disposition (porosité fermée et teneur en gaz) en fonction de la température moyenne annuelle du site.

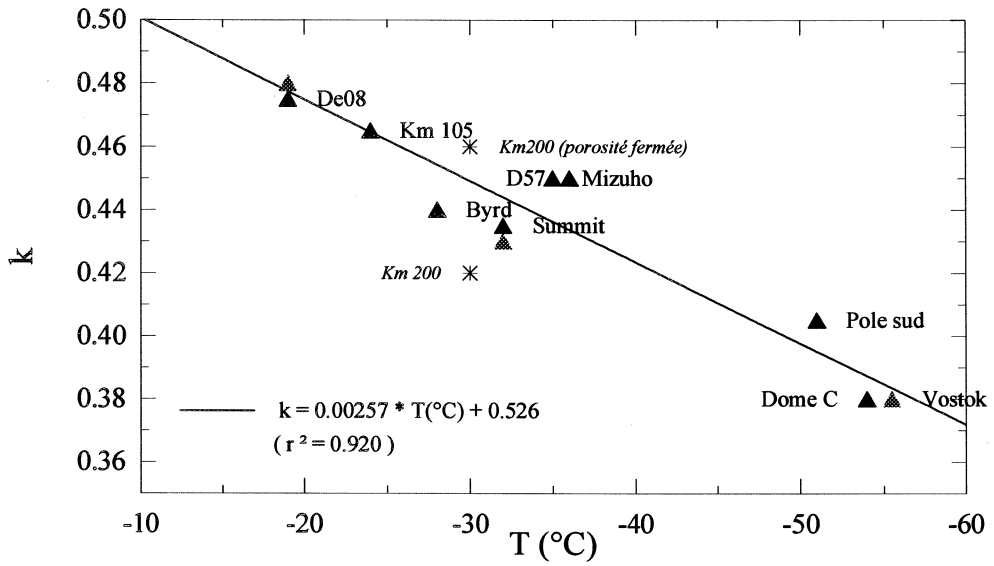


Figure V.14 : *Relation empirique entre le paramètre k et la température moyenne annuelle des sites pour des conditions climatiques actuelles.*

La régression linéaire entre k et T est bonne sur l'ensemble de la plage de température. Cette relation va permettre de modéliser les profils de porosité fermée pour n'importe quel névé actuel dont les caractéristiques climatiques de formation sont connues.

Remarque : Sur la figure V.14, la valeur de k optimisée sur la valeur de teneur en gaz du site de Km200 sort de la régression linéaire entre k et T. Un profil de porosité fermée a été établi sur Km105 et Km200 par J.M. Barnola pendant la saison 95-96 à Vostok. La valeur de k optimisée pour retrouver le profil de Km200 est significativement différente de celle obtenue avec la teneur en gaz, et elle se place convenablement sur la régression linéaire. Aucune différence n'est constatée pour le site de Km105. Ce résultat suggère un problème sur la mesure expérimentale de teneur en gaz de Km200 ou bien un effet de structure local qui a perturbé le seuil d'isolement (la teneur en gaz de ce site a donc été écartée de la régression linéaire).

III.4.2 Fermeture des pores et structure du névé

Comme nous l'avons vu précédemment la modélisation des profils de porosité fermée à partir de la teneur en air ou même seulement des paramètres climatiques du site n'est pas un problème pour les névés actuels. Par contre, une étude des relations directes entre k et les données expérimentales sur la structure est indispensable à la compréhension de l'origine des variations de k. En outre, l'application du modèle à d'autres conditions climatiques où la relation linéaire entre V_f (ou k) et T_f n'est plus vérifiée (cf § IV.2) nécessite de fixer la valeur de k. La structure de la glace peut être un moyen de contraindre k, mais une étape préliminaire consiste à vérifier directement que la structure du névé dans la zone de fermeture varie suivant les sites de façon cohérente avec les variations de k.

La définition et les méthodes de calcul des paramètres de structure (k_{2D} et $N_{p/g}$) présentés pour les sites de Vostok, Km200 et Km105 sont données dans le dernier paragraphe du chapitre II.

➜ Proportion du nombre de cotés (2D) en contact avec un pore : (k_{2D})

Notre première préoccupation a été de trouver un paramètre 2D le plus proche possible de la définition de k, afin de vérifier si éventuellement les variations de k étaient directement observables sur les images des structures 2D.

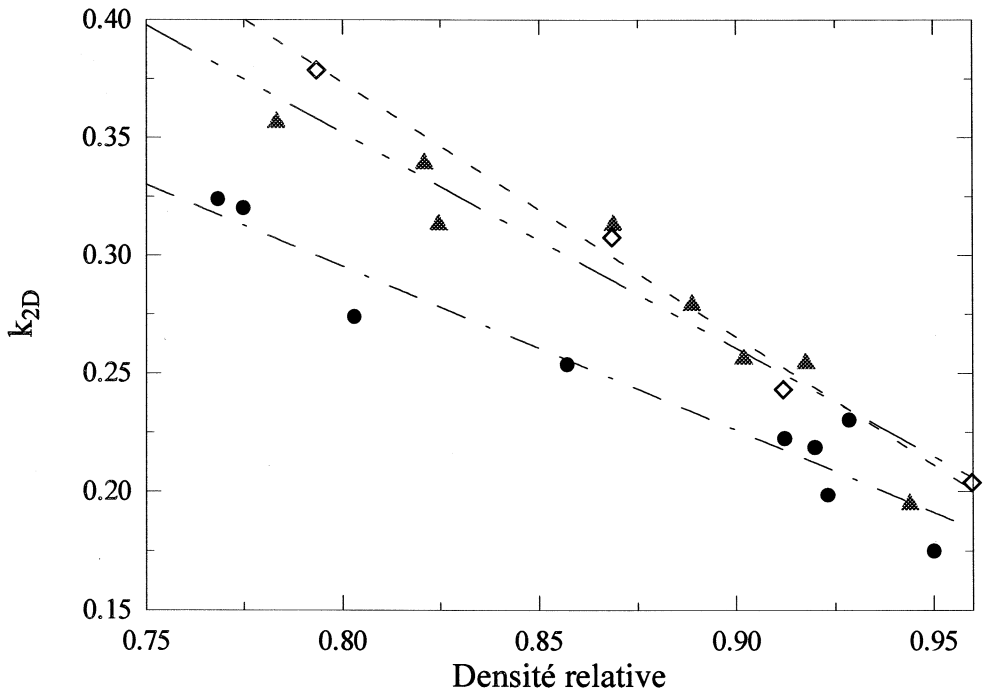


Figure V.15 : *Variation du paramètre de structure k_{2D} en fonction de la densité relative dans la zone de fermeture des pores pour trois sites : ◇ Km 105 ; ▲ Km 200 ; ● Vostok (Bh7).*

La diminution, avec la densité, de la proportion du nombre de côtés en contact avec un pore est due à la densification (diminution de la surface des pores) et au grossissement des grains (augmentation de la

surface des grains). Les variations de k_{2D} dans la fenêtre de densité de la figure V.15 peuvent être considérées comme linéaires. La zone de fermeture des pores étant restreinte ($\rho_f \pm \sim 0.02$), nous considérons que k est une constante, nous allons faire de même avec le paramètre de structure 2D en calculant la valeur moyenne sur la zone de fermeture de chacun des sites (Tableau V.3). Comme nous l'avons montré pour k, ce ne sont pas les valeurs absolues qu'il faut analyser mais les valeurs relatives (rapport entre sites) qu'il faut comparer à celle de k_{2D}.

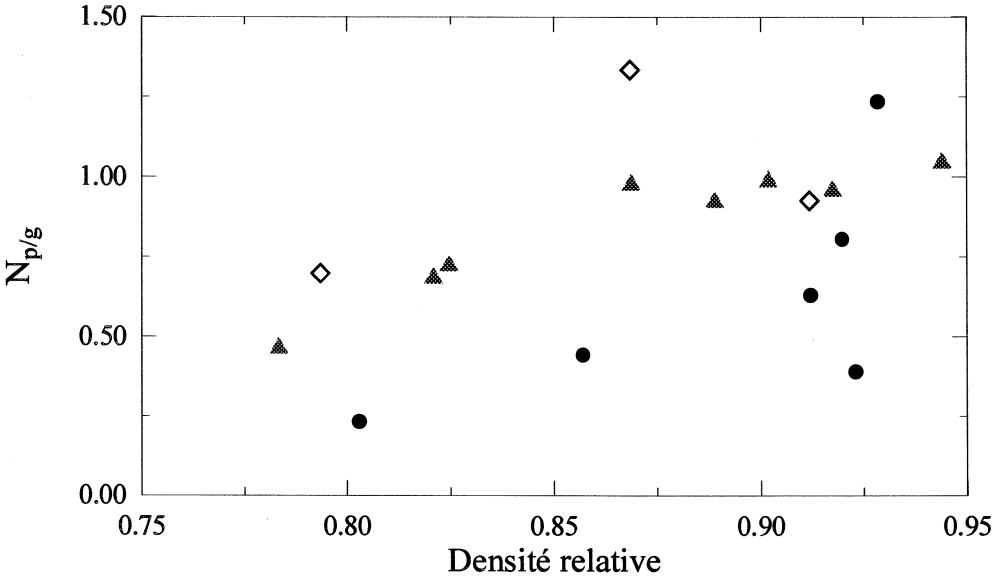
Site	ρ_f	k	k_{2D}
Vostok	0.840	0.38	0.219
Km200	0.830	0.45	0.259
Km105	0.822	0.465	0.272

Tableau V.3 : Variations comparées des paramètres k (modèle) et k_{2D} (structure du névé).

Non seulement on retrouve qualitativement les variations de k au niveau de k_{2D}, mais de plus quantitativement les rapports de k entre les sites sont conservés pour k_{2D}. La relation linéaire entre k et k_{2D} nécessiterait certainement plus de sites pour être convenablement établie, mais ces premiers résultats confirment pleinement notre hypothèse d'une origine structurale des variations de la densité à la fermeture des pores en fonction des sites. Nous avons mis en évidence directement sur les mesures de structure, les différences de k entre les sites que nous imposait le modèle et les données expérimentales de porosité fermée et de teneur en air. Ces données de structure valident indirectement les résultats du modèle de fermeture des pores.

➜ Nombre de pores par grain en volume dans la zone de fermeture : $N_{p/g}$

$N_{p/g}$ a l'avantage d'être caractéristique de la structure 3D, et de se calculer facilement à partir des données 2D à notre disposition. Cependant, la variabilité de ce paramètre est très importante, et il est difficile de dégager une valeur moyenne dans la zone de fermeture. De plus, l'utilisation de ce paramètre est limitée à la zone de fermeture des pores et à son voisinage, car il n'est pas possible de corriger les effets du grossissement des grains pour des mesures effectuées dans la glace (cf méthode de calcul dans le chapitre II). Nous avons été obligés de définir une autre méthode de calcul pour évaluer le nombre de bulles par grain à la fermeture des pores à partir du nombre de bulles mesuré dans la glace (cf § IV.3).



Fiigure V.16 : *Variation du paramètre de structure $N_{p/g}$ en fonction de la densité relative dans la zone de fermeture des pores pour trois sites : ◇ Km 105 ; ▲ Km 200 ; ● Vostok (Bh7).*

Malgré la variabilité des résultats, il se dégage une tendance importante montrant un nombre de pores par grain plus important pour les sites chauds (Km105 et Km200) que pour les sites froids (Bh7).

La dispersion de ces résultats ne permet pas d'envisager un calcul direct des valeurs relatives de k pour les sites actuels à partir du paramètre $N_{p/g}$. Un tel calcul nécessiterait des mesures de $N_{p/g}$ beaucoup plus précises et nombreuses dans la zone de fermeture.

Le simple paramètre k_{2D} semble actuellement plus facilement exploitable pour établir des corrélations entre la structure et les variations du paramètre libre k pour les sites actuels.

III.4.3 Les origines des différences de structure entre les sites : relation entre k et D_0

Les résultats du modèle et les données expérimentales précédentes ne fournissent pas d'explication sur l'origine des variations du paramètre k en fonction des sites. La démarche suivie dans ce paragraphe est de proposer des processus physiques susceptibles de rendre compte de ces variations. Bien qu'étayés par des données expérimentales sur la structure du névé, les raisonnements ci-dessous restent qualitatifs.

➜ La première cause possible est une différenciation entre les sites au niveau de la structure des couches de surface en relation directe avec les conditions climatiques (température, gradient de température, vent...) (Martinerie et al. 1992 et 1994). C'est l'unique explication généralement évoquée, mais elle est peu satisfaisante car aucune corrélation simple ne permet d'expliquer simultanément l'ensemble des observations expérimentales de teneur en gaz pour les sites récents et les glaces anciennes. Avec cette solution, il faut par exemple avoir recours à plusieurs effets combinés pour expliquer les différences de teneur en gaz entre les conditions climatiques actuelles et glaciaires (cf § IV). D'autre part, aucune explication physique n'est

actuellement proposée à la seule corrélation existante avec la température moyenne annuelle des sites.

➜ A notre avis, les différentes conditions climatiques de surface peuvent expliquer la variabilité du signal, mais c'est un processus plus fondamental qui est à l'origine des grandes tendances des variations de la densité à la fermeture. D'après les processus physiques responsables de l'évolution de la structure du névé depuis la surface, la seule cause d'une différenciation entre les sites est la compétition entre mécanismes de densification lors de la transition neige-névé (cf chapitre IV). De cette compétition entre mécanismes de densification ressort que la réorganisation par glissement aux joints de grain est bloquée à des densités plus faibles pour les sites froids que pour les sites chauds. La densité de la transition neige-névé (D_0) diminue avec la température (cf Fig.IV.2). L'empilement initial des agrégats avant le frittage par fluage non-linéaire des zones de contact est donc moins dense pour les sites froids. Un empilement moins dense génère des inhomogénéités plus importantes, donc des vides plus volumineux et moins nombreux. A une porosité donnée, les sites froids ont moins de pores par unité de volume que les sites chauds. Les mesures expérimentales des surfaces spécifiques (caractéristique du milieu 3D) des pores montrent effectivement une dispersion de la phase poreuse plus fine pour les sites chauds (cf FigV.17).

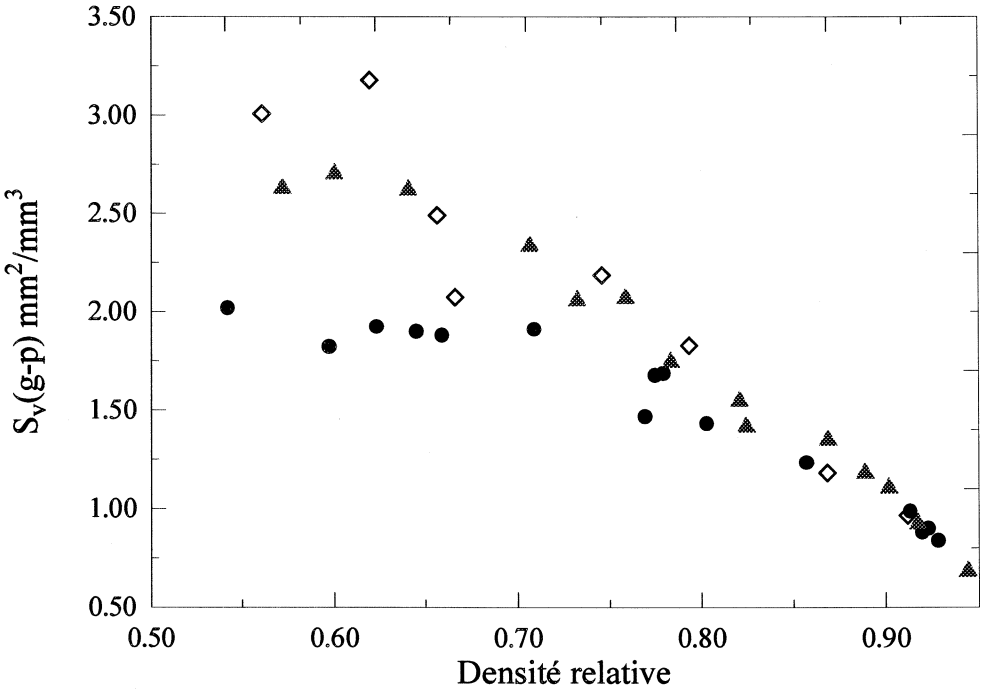


Figure V.17 : *Variation du paramètre de structure $S_v(g\text{-}p)$ en fonction de la densité relative jusqu'à la zone de fermeture des pores.* ◇ *Km 105 ;* ▲ *Km 200 ;* ● *Vostok (Bh7).*

Ces différences entre les sites de la dispersion de la phase poreuse liée à des différences d'empilement vont se conserver jusqu'au début de la zone de fermeture. Pour passer de la dispersion des pores dans le volume à leurs répartitions autour des grains, il faut considérer la taille moyenne des grains à la fermeture des pores. La vitesse de croissance est plus élevée dans les sites chauds, mais l'âge de la glace à la fermeture est inversement proportionnel à l'accumulation. L'accumulation est globalement croissante avec la température, mais elle varie aussi de façon très importante avec d'autres critères liés à la position

géographique du site. D'autre part, la taille initiale des grains influence beaucoup la taille à la fermeture des pores. La combinaison de ces effets ne permet pas de prévoir à priori la taille des grains dans la zone de fermeture des pores en ne connaissant que la température du site, il faut aussi connaître l'accumulation et éventuellement la taille initiale. A partir de ces informations. Il est possible de calculer la taille à la fermeture avec la loi de croissance décrite dans le chapitre III (cf Tableau V.4).

Site	Température	Taille initiale A_0 (mm²)	Age de la glace à la fermeture (ans)	Taille à la fermeture A_f (mm²)
Vostok (Bh7)	-57°C	1.0	2800	1.84
Km200	-30°C	0.5	200	1.9
Km105	-24°C	0.6	140	2.15

Tableau V.4 : *Variation de la taille des grains dans la zone de fermeture des pores en fonction du site. Données expérimentales provenant du chapitre III (cf Tab.III.1.)*

Pour des différences de température très marquées (Km105 et Vostok), la taille des grains à la fermeture reste légèrement plus élevée dans le site chaud, mais l'influence de la taille initiale est très marquée.

La présence des plus gros grains dans le site chaud signifie moins de grains par unité de volume, donc plus de pores par grain pour une dispersion volumique donnée de la phase poreuse. Comme la phase poreuse est déjà plus dispersée dans les sites chauds, les deux effets (dispersion de la phase poreuse liée à D_0 et taille des grains à la fermeture) vont dans le même sens. Le paramètre k étant directement fonction de la répartition moyenne des pores autour des grains, le raisonnement qualitatif précédent justifie l'augmentation de k avec la température moyenne annuelle du site. Expérimentalement, la figure V.16 montre effectivement dans la zone de fermeture que le nombre de pores par grain est plus important dans les sites chauds que dans les sites froids.

Evidemment, ce raisonnement grossier ne prend pas en compte les particularités des sites, notamment les variations de l'accumulation non liée à la température et la structure initiale en surface, et il ne permet donc pas d'expliquer la variabilité du signal de la teneur en gaz.

➜ Théoriquement, k dépend de la valeur de D_0 et de la taille des grains à la fermeture, mais compte-tenu des faibles variations de cette taille, nous allons supposer que les variations de k sont principalement liées à celles de D_0. Nous avons alors explicité la relation empirique entre k et D_0.

D'après les résultats précédents k est une fonction linéaire de la température (relation expérimentale dans Fig.V.14). D_0 varie aussi avec la température, et l'équation de la droite représentant la tendance de ces variations avec T est donnée dans la figure IV.2. Ces deux informations vont permettre d'établir une relation linéaire empirique entre k et D_0 qui est présentée dans la figure V.18 avec les trois sites pour lesquels nous avons simultanément D_0 et k (données expérimentales de teneur en gaz et porosité fermée).

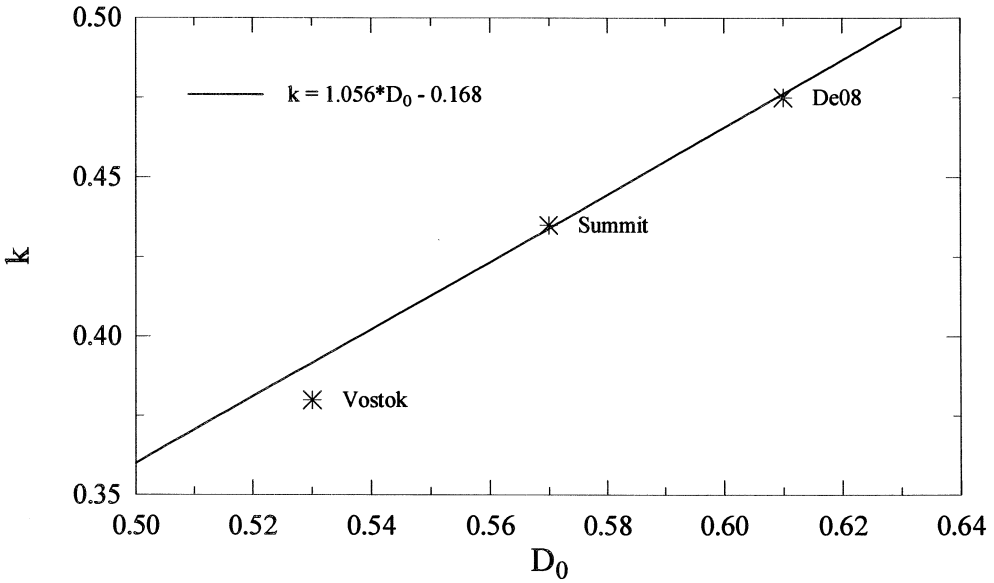


Figure V.18 : *Variation du paramètre k en fonction de la densité à la transition neige-névé (D_0).*

La droite de la figure V.18 rend compte de la tendance des variations de k en fonction de D_0. D'après nos hypothèses, cette relation est uniquement fonction de la structure du névé, et il doit exister un moyen de retrouver cette relation à partir de la caractérisation de la structure.

Les nombreuses possibilités de perturbation de la tendance représentée dans la figure V.18 par des phénomènes climatiques de surface, nous incitent à la prudence quant aux exploitations fines de ces résultats et aux comparaisons directes d'un site à l'autre. Par contre, si nous avions, pour l'un des sites de la figure V.18, estimé la valeur de k à partir de celle de D_0 et de la relation linéaire proposée, l'erreur commise sur la densité à la fermeture modélisée n'aurait pas été significative compte-tenu des incertitudes sur la teneur en gaz. L'utilisation de cette relation linéaire pour estimer k afin de contraindre entièrement le modèle de fermeture est certainement une bonne méthode pour avoir une estimation de la densité à la fermeture des pores. Pratiquement, cette méthode pour contraindre k n'a pas d'intérêt pour les sites actuels (k contraint directement par la température), mais elle peut se révéler très utile pour l'étude de la fermeture des pores pendant des conditions climatiques glaciaires (cf § IV).

En conclusion, les variations géographiques du paramètre k peuvent s'expliquer principalement en considérant les variations de la densité à la transition neige-névé (D_0) dont l'origine pourrait être liée à la compétition entre mécanismes de densification. Pour les conditions climatiques actuelles, cette compétition est contrôlée par l'effet indirect de la température sur la charge, qui favorise le mécanisme de déformation par fluage non-linéaire ce qui induit une valeur plus basse de D_0 dans les sites froids (cf chapitre IV). A partir de considérations sur la qualité de l'empilement et la taille des grains à la fermeture des pores, nous avons montré précédemment qu'une variation de D_0 entraîne celle de k., et que ces deux paramètres varient dans le même sens. Ce résultat explique qualitativement les observations d'une décroissance de k avec la température des sites. Par l'intermédiaire de l'utilisation du modèle physique de fermeture, le raisonnement

précédent, justifiant la relation entre k et T, constitue une explication physique aux variation du volume poreux à la fermeture V_f (ou de la teneur en gaz) en fonction de la température des sites.

Cependant, une influence directe des paramètres climatiques de surface sur D_0 ou sur la taille moyenne des grains à la fermeture n'est pas à écarter. Ces processus pourraient alors expliquer la variabilité du paramètre de modélisation k, donc celle des valeurs de teneur en gaz.

IV. Application prédictive du modèle de fermeture à des conditions climatiques glaciaires

Après avoir validé le modèle de fermeture des pores sur les sites actuels avec les nombreuses données expérimentales de teneur en gaz, de porosité fermée et de structure, nous proposons d'appliquer le modèle à des névés formés dans des conditions climatiques glaciaires stables.

IV.1 Modélisation de la teneur en gaz pour des conditions glaciaires

Les mesures de teneur en gaz pour des conditions glaciaires ne suivent pas la relation en fonction de la température observée pour les sites actuels. k ne peut donc pas être contraint avec la relation k (T) proposée dans la figure V.14. Dans une première étape, le paramètre libre k a été optimisé afin de retrouver les valeurs de teneur en gaz pour des conditions glaciaires. Par la suite deux méthodes seront proposées de manière à contraindre le paramètre libre k indépendamment des mesures de teneur en gaz.

Pour illustrer les possibilités du modèle, nous allons simuler la fermeture des pores à Vostok pour des conditions glaciaires : accumulation divisée par 1.75 et température inférieure de 11°C par rapport aux conditions climatiques actuelles (cf chapitre IV § V.2).

Pour être utilisée, la valeur de teneur en gaz doit être traduite en volume poreux ou en densité à la fermeture des pores (cf § I.). Dans l'hypothèse où la pression à la fermeture des pores (P_f) n'a pas évolué de façon significative entre le glaciaire et l'holocène, la teneur en gaz (**$V = 0.092$ cm^3/g**) peut être traduite immédiatement en volume poreux (**$Vf_{glac} = 0.1112$ cm^3/g**) et en densité à la fermeture (**$\rho_{f\,glac} = 0.838$ g/cm^3** au lieu de 0.840 g/cm^3 comme valeur moyenne pour l'holocène). La valeur de la teneur en gaz utilisée correspond à une valeur moyenne à la fin de la dernière période glaciaire entre 400 et 600 m de profondeur d'après les résultats de Martinerie (1990) sur la carotte de Vostok.

La valeur du paramètre libre k est optimisée suivant la même méthode que celle utilisé pour les sites actuels (§ III.2), et **k** est alors égal à **0.4** pour une valeur de ρ_c de **0.838**.

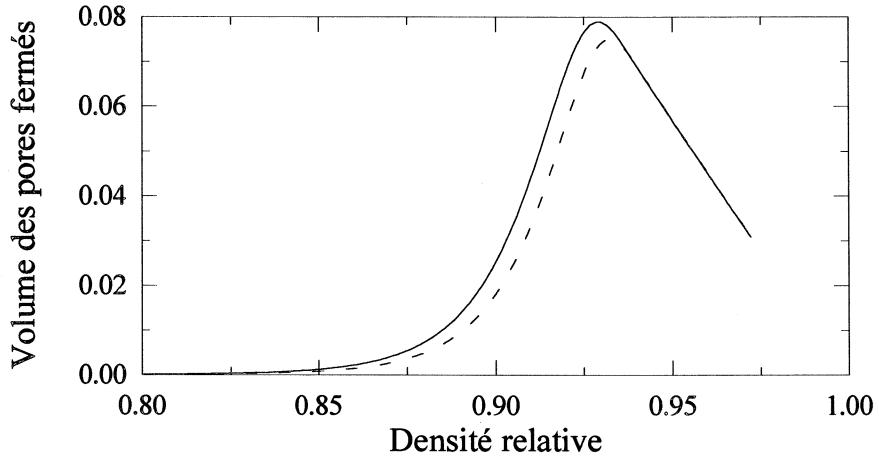


Figure V.19 : *Evolution du volume des pores fermés modélisée à Vostok pendant l'holocène (- - -) et le glaciaire (——).*

Les courbes modélisées du volume des pores fermés montrent des zones de fermeture différenciées entre le névé de Vostok formé en conditions "holocène" et celui obtenu pour des conditions glaciaires (cf Fig.V.19). On obtient effectivement une fermeture à une densité plus faible, alors qu'une extrapolation directe de la relation entre k (ou V_f) et T_f obtenue sur les sites actuels donnerait un résultat inverse.

➜ La transition neige-névé (D_0) : une explication possible des variations de k entre les conditions holocènes et glaciaires.

Nous avons déterminé une relation empirique entre k et D_0 pour les variations de la zone de fermeture en différents sites pour des conditions climatiques actuelles (cf III.3).

D'un point de vue physique, la relation entre k et D_0 est uniquement liée à des considérations mécaniques sur la qualité de l'empilement des grains (des agrégats) à la transition neige-névé et sur l'évolution de la structure entre D_0 et la zone de fermeture des pores. Il n'y a à priori pas de raison pour que cette relation change avec les conditions climatiques, tant que D_0 reste dans la même gamme de variation (cf § IV.4). Si l'augmentation de k est liée à celle de D_0, il reste à expliquer pourquoi D_0 serait plus élevée en conditions glaciaires, alors que nous avons montré une relation inverse entre D_0 et la température pour des conditions climatiques actuelles. Une origine physique possible de cette augmentation de D_0 a été évoquée dans le chapitre IV, elle fait état d'une possible diminution de la viscosité de la glace en période glaciaire.

➜ Application au calcul de la profondeur et de l'age de la glace à la fermeture :

Dans la logique de la démarche précédente, nous proposons d'extrapoler la relation entre k et D_0 à des conditions climatiques différentes de celles actuelles. La relation entre k et D_0 (cf Fig.V.18), donne alors une valeur de **0.538** pour $\mathbf{D_0}$ pour une valeur de **k** de **0.4**.

Il reste alors à faire fonctionner le modèle de densification entièrement contraint par D_0 et à relever :

+ la valeur de la profondeur de la fermeture = 128 m.

+ la valeur de l'âge moyen de la glace à la fermeture = 6740 ans.

Dans les mêmes conditions d'utilisation, le modèle empirique (Barnola et al. 1991) donne une profondeur et un age équivalent à ceux obtenus (135 m et 7000 ans) avec le modèle physique pour une densité à la fermeture fixée par le teneur en gaz.

➜ Interprétation :

Contrairement à l'utilisation seule du modèle de densification qui permettait de trouver une valeur de D_0 permettant de concilier les mesures des rapports isotopiques et la teneur en gaz (cf chapitre IV), le modèle de fermeture associé à l'utilisation de la relation empirique entre k et D_0 amène à rejeter l'hypothèse d'une profondeur de la zone de fermeture équivalente entre les conditions climatiques de l'holocène et du glaciaire.

Ce constat nous amène à une alternative :

+ soit l'interprétation des mesures de l'effet gravitationnel en terme de profondeur de la zone de fermeture des pores (Sowers et al. 1992) est à remettre en cause, et les résultats proposés ci-dessus sont corrects.

+ soit la relation empirique entre k et D_0 n'est pas valable pour des conditions climatiques différentes de celles actuelles, et les conclusions du chapitre IV conciliant teneur en gaz et effet gravitationnel restent cohérentes.

Compte-tenu des hypothèses importantes sous-jacentes à la déduction de la profondeur de la fermeture des pores à partir des mesures des rapports isotopiques (épaisseur des couches non actives pour la gravitation chapitre IV), nous aurions tendance à favoriser la première solution. D'un autre côté, seul un raisonnement physique qualitatif étaye l'hypothèse d'une extrapolation de la relation entre k et D_0 à des conditions climatiques glaciaires. En conclusion, par manque d'arguments expérimentaux définitifs pour trancher dans un sens ou dans l'autre, nous allons présenter deux méthodes possibles d'utilisation du modèle de fermeture des pores, dont l'une peut s'accommoder des résultats de la profondeur donnée par les mesures des rapports isotopiques.

L'un des principaux objectifs d'une utilisation prédictive du modèle de fermeture des pores est de fournir une valeur de la densité (ou du volume poreux V_f) à la fermeture, indépendamment des mesures de teneur en gaz. Cette valeur modélisée de V_f permettra ensuite d'utiliser la teneur en gaz comme un indicateur climatique des variations de pression à la fermeture (P_f), voir comme un indicateur des variations d'épaisseur des calottes (cf § I.). Pour atteindre cet objectif, les deux méthodes possibles pour l'utilisation du modèle comme moyen de prédiction du volume poreux à la fermeture (V_f) sont :

+ soit nous considérons que la relation entre k et D_0 peut être utilisée pour des conditions glaciaires et nous suivons la même démarche que précédemment, mais en se fixant arbitrairement la profondeur

de la zone de fermeture. Cette profondeur devient indirectement, le véritable paramètre du modèle de fermeture. Cette méthode est décrite dans le paragraphe IV.3.

+ soit nous rejetons l'hypothèse précédente, et nous essayons alors de trouver un moyen indépendant pour contraindre la valeur de k. Dans ce cas, le modèle de fermeture et de densification sont utilisés indépendamment, et les conclusions du chapitre IV restent inchangées. Cette méthode qui s'appuie sur les données de structures conservées dans la glace est définie dans le paragraphe IV.2.

IV.2 Effet mémoire de la structure du névé dans la glace : ($n_{b/g}$)

La méthode choisie dans ce paragraphe pour contraindre k est d'utiliser les données de structure caractéristiques du névé, qui auraient pu être conservées dans la glace. En effet, k est par définition un paramètre caractéristique de la structure du matériau poreux (proportion des arêtes des grains occupée par un pore). Pour les névés actuels, les variations de k ont pu être associées à celles de k_{2D} et $N_{p/g}$ (cf § III.4.2). Si la mémoire de la glace est suffisamment bonne, elle devrait permettre de distinguer, dans les données de structure, les variations du paramètre k liées aux changements climatiques.

Cette méthode d'utilisation du modèle de fermeture est indépendante du modèle de densification et de la relation entre k et D_0, elle peut tout à fait s'accommoder des résultats de la profondeur à la fermeture proposés par les mesures de l'effet gravitationnel (cf chapitre IV).

Les paramètres de structure k_{2D} et $N_{p/g}$ n'ont évidemment de signification que pour des mesures sur des échantillons provenant de la zone même de la fermeture. C'est pourquoi dans l'optique d'une utilisation prédictive du modèle de fermeture à d'autres conditions climatiques, nous avons essayé de chercher des liens entre k et un autre paramètre de structure mesurable à n'importe quelle profondeur dans la carotte de glace. Nous avons choisi comme paramètre de structure, le rapport du nombre de bulles sur le nombre de grains ramené à la fermeture des pores (le nombre de bulles par grain : $n_{b/g}$).

Si la coalescence ou la fragmentation des bulles après leur fermeture est négligeable, le nombre de bulles à une profondeur donnée doit correspondre directement à celui des pores ouverts avant la fermeture (un pore se pince pour donner une bulle). Cette hypothèse est confirmée par les résultats expérimentaux présentés ci-dessous qui entre 100 et 250 m représentent directement les variations du nombre de bulles par unité de volume (la taille des grains utilisée pour calculer $n_{b/g}$ est constante). Aucune variation systématique n'est visible, et le nombre moyen de bulle à 200 m est identique à celui mesuré au niveau de la fermeture.

Concernant la taille des grains, la loi de croissance (cf chapitre III) permet de calculer la taille moyenne à la fermeture en faisant l'hypothèse que la vitesse de croissance a peu varié pendant le grossissement ($T = cte = T_{précipitation}$). Cette méthode de calcul de la taille est très critiquable, car la taille à la fermeture est gouvernée pour moitié par la valeur de la taille initiale choisie. Nous faisons l'hypothèse que cette taille pour des conditions climatiques glaciaires est identique à celle d'aujourd'hui. L'évaluation de la taille des grains est donc une étape critique de cette méthode, qui gagnerait beaucoup en précision si la taille était évaluée à partir de celle des cristaux mesurés au même niveau que le nombre de bulles.

Le nombre de bulles par grain est un paramètre caractéristique du milieu 3D, dont la définition est très proche de celle de k. Sa valeur doit donc permettre d'avoir un ordre d'idée de la valeur absolue de k, et il doit surtout donner une indication sur les variations de k relatives à un changement climatique.

Pour illustrer la méthode ci-dessus, le paramètre $n_{b/g}$ a été calculé à partir du nombre de bulles par unité de volume en fonction de la profondeur mesuré par V.Lipenkov sur la carotte de Vostok, et aussi avec les

quelques mesures dans la glace de Bh7 (cf chapitre II). Cependant, l'incertitude sur la taille réelle des grains à la fermeture demeure ; les résultats doivent être considérés comme préliminaires et dont la qualité peut être fortement améliorée.

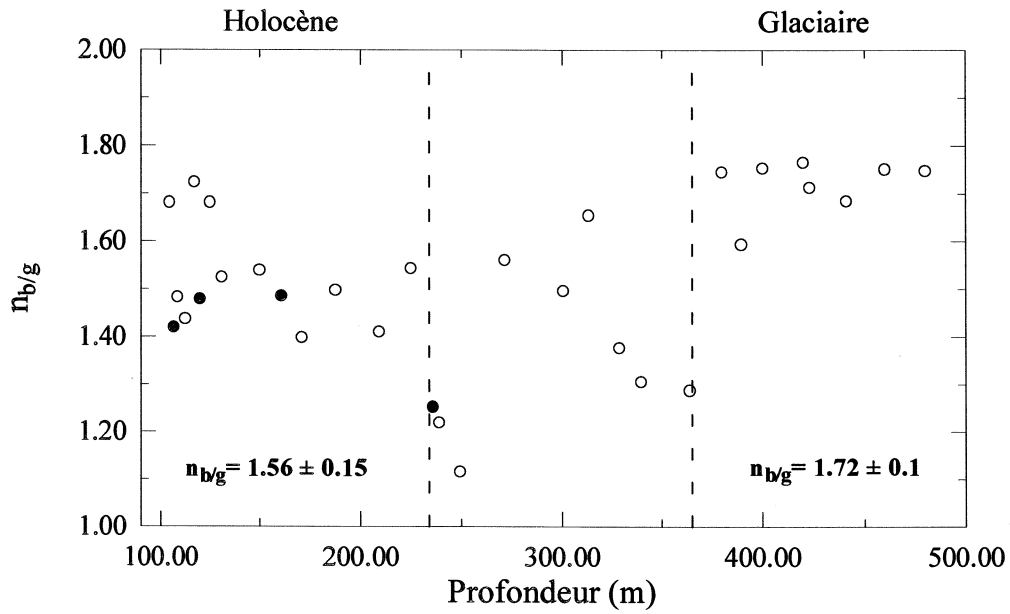


Figure V.20 : *Variation du nombre de bulles par grain mesuré dans la glace et ramené à la fermeture des pores ($n_{b/g}$) en fonction de la profondeur à Vostok :*
(○) données de V.Lipenkov (communication personnelle) et (●) donnée Bh7(chapitre III).

Une différence de $n_{b/g}$ est visible entre la période glaciaire et l'holocène, même si la variabilité du signal reste très importante.

Si on se base sur ces données de structure pour calculer la valeur moyenne de k pendant la période glaciaire, on trouve **k = 0.42 ± 0.1** (avec k proportionnel à $n_{b/g}$ et $k_{holocène}$ = 0.38). Cette valeur est légèrement supérieure à celle optimisée dans le § IV.1 à partir de la mesure de teneur en gaz, mais l'incertitude sur la mesure de k est très importante (de l'ordre des variations observées). Ces résultats préliminaires sont à considérer avec prudence, car le manque de données expérimentales nous a contraints à effectuer de nombreuses approximations, notamment au sujet de la taille des grains à la fermeture, trés fortement influencée par le choix de la taille en surface. Il faudrait une étude de structure sur des échantillons provenant du même niveau que les mesures de teneur en gaz, pour faire la part entre la variabilité réelle du signal et l'incertitude de la mesure. La variabilité de la teneur en gaz est assez importante pour expliquer de nombreuses fluctuations de $n_{b/p}$ (ou de k). Inversement, cela pourrait être aussi un moyen de donner un sens aux fluctuations importantes de la teneur en gaz qui restent encore inexpliquées.

Dans l'état actuel des données expérimentales disponibles, la structure est un outil qui ne permet pas de contraindre k avec suffisamment de précision pour obtenir une valeur fiable de V_f. Cependant, la mémoire de la glace reste un moyen très prometteur pour le futur, car les améliorations à porter sur les mesures de structure sont très faciles à mettre en oeuvre. De plus, l'étude de la variabilité actuelle du signal de teneur en gaz comparée aux valeurs de $n_{b/g}$ mesurés sur le même niveau doit fournir un moyen performant pour valider cette méthode.

IV.3 Les possibilités intrinsèques d'une association des modélisations de la densification et de la fermeture des pores

La méthode la plus élégante pour contraindre la valeur de k consisterait à utiliser directement des mesures réalisées sur la carotte (cf IV.3). Malheureusement, les données à notre disposition ne permettant pas actuellement de contraindre k avec suffisamment de précision, nous avons essayé de trouver une autre méthode basée sur la profondeur de la fermeture et l'utilisation consécutive des modèles de densification et de fermeture des pores. Cette méthode fait appel à la relation empirique entre k et D_0.

➜ Description de la méthode d'utilisation du modèle de fermeture :

La première hypothèse est de supposer que la profondeur de la fermeture des pores (z_f) est connue avec précision. Nous fixons alors une valeur à priori à la densité à la fermeture des pores (ρ_f), et nous optimisons la valeur de D_0 pour que le modèle de densification permette de retrouver simultanément ρ_f et z_f.

La seconde hypothèse consiste à considérer la relation entre k et D_0 (Fig.V.18) comme valable pour des conditions climatiques glaciaires, nous obtenons alors à partir du D_0 précédant une valeur de k. Cette valeur permet de simuler la fermeture des pores, et d'obtenir une valeur de la densité à la fermeture directement au niveau du seuil d'isolement (cf III.1.1). Si cette valeur est différente de la valeur fixée à priori, il faut itérer la méthode en se donnant une nouvelle valeur de ρ_f.

Cette méthode converge rapidement vers une valeur unique de ρ_f qui permet de satisfaire les deux modélisations, ainsi que la profondeur imposée de la fermeture.

➜ Application au névé de Vostok pour des conditions climatiques glaciaires :

Les exemples ci-dessous construits autour du névé de Vostok pour des conditions glaciaires ne prennent pas en compte les différentes incertitudes de chacune des étapes de la méthode. Ce sont des cas tests pour montrer les possibilités de la méthode, indépendamment des problèmes expérimentaux, notamment de connaissance de la profondeur à la fermeture.

Nous allons partir de quatre valeurs de la profondeur de la zone de fermeture (z_f) et calculer suivant la méthode décrite précédemment les différents volumes poreux obtenus à la fermeture des pores (V_f). A partir de ces volumes poreux à la fermeture, nous allons pouvoir interpréter la valeur moyenne de la teneur en gaz ($\mathbf{V_{glac} = 0.092\ cm^3/g}$), en terme de variation de la pressions à la fermeture des pores (P_f) (cf § I), en fonction de la profondeur choisie :

$$P_f = P_0 \frac{V}{V_f} \frac{T_f}{T_0}$$

z_f (m)	D_0	k	ρ_f	V_f (cm^3/g)	P_f (mbar)
105	0.63	0.495	0.820	**0.1378**	**510**
125	0.55	0.413	0.835	**0.1157**	**608**
128	0.538	0.4	0.838	**0.1112**	**632**
135	0.52	0.38	0.841	**0.1074**	**655**

Tableau V.5 : *Résultats des simulations du névé de Vostok pour des conditions climatiques glaciaires (cf § IV.1), pour quatres valeurs de la profondeur de la zone de fermeture.*

Le tableau ci-dessus reprend les résultats pour les quatres valeurs de z_f choisies pour balayer la fourchette plausible des valeurs de la profondeur à la fermeture. La profondeur de 105 m correspond à celle estimée dans le chapitre IV à partir des mesures de l'effets gravitationnel sur les rapports isotopiques (Sowers et al. 1992). Le cas pour 128 m est équivalent à celui traité dans le paragraphe IV.1.

Les pressions à la fermeture des pores sont à comparer à la valeur actuelle de 635 mbar. Les résultats montrent des variations de pression entre holocène et glaciaire très diversifiées. D'après l'ordre de grandeur des variations de pression compatible avec des variations d'altitude liées à la dynamique des calottes ou des variations de pression atmosphériques (Martinerie 1990), la profondeur de 105 m est aberrante. Nous retrouvons le résultat, déjà signalée dans le paragraphe IV.1, d'une remise en cause de la profondeur à la fermeture donnée par l'effet gravitationnel. Par contre l'ordre de grandeur des variations de P_f obtenue avec les trois autres profondeurs imposées sont raisonnables. Cependant, la pression simulée pour les conditions glaciaires peut être plus ou moins élevée que la pression actuelle suivant la valeur de z_f choisie. Pour aller plus loin dans l'interprétation des résultats, il faudrait contraindre plus la valeur de z_f, ce qui réduirait d'autant la fourchette de variations possibles de la pression à la fermeture.

Toute la précision de cette méthode réside dans la valeur de la profondeur à la fermeture des pores, et dans la validité de la relation entre k et D_0. La relation entre k et D_0 reste une relation empirique développée dans les paragraphes précédents à partir des variations géographiques actuelles de la teneur en gaz. L'hypothèse de la validité de cette relation pour des conditions glaciaires repose sur de simples raisonnements qualitatifs qui mériteraient d'être confirmés avant d'aller plus loin dans l'interprétation des résultats. La validation passe par une modélisation physique des mécanismes régissant l'évolution de la structure de la phase poreuse depuis D_0 jusqu'à la fermeture des pores. Quoiqu'il en soit, le plus gros problème à l'utilisation de cette méthode reste la connaissance de la profondeur de la fermeture des pores.

Comme la méthode précédente, les résultats préliminaires obtenus montrent que l'utilisation du modèle de fermeture comme moyen de prédiction de V_f, pour des conditions climatiques différentes de celles actuelles, reste assujettit à de nouvelles études sur la structure du névé, et pour cette méthode en particulier, à la connaissance de la profondeur de la zone de fermeture.

V. Conclusion

Le modèle de fermeture des pores simule parfaitement les mesures expérimentales de la porosité fermée réalisée sur trois sites, et les différences observées entre les zones de fermeture des pores. Ces résultats sont obtenus en faisant varier en fonction des sites un paramètre géométrique k, représentant le pourcentage des arêtes des grains occupées par des pores. Les autres paramètres non contraints du modèle ont été estimés à partir des résultats sur un site et la validité des valeurs obtenus a été vérifiée sur les deux autres sites.

Le modèle permet aussi de retrouver la valeur moyenne de la densité à la fermeture des pores donnée par la teneur en gaz, en faisant varier le même paramètre k. Ces résultats ont mis en avant l'existence d'un seuil d'isolement du gaz lié au phénomène de percolation et identique pour tous les sites. Ce seuil correspond à un volume fermé (par pincement des pores) équivalent à 30 % du volume poreux total. La valeur de ce seuil a été établie et validée à partir des sites pour lesquels il existe à la fois des mesures de porosité et de teneur en gaz.

Pour les sites actuels, il existe une forte corrélation entre le paramètre k et la température moyenne annuelle du site. Des régressions linéaires entre k et T_f, et k et V_f ont été établis.

Au regard des résultats du chapitre précédent, nous avons étudié les relations éventuelles entre le paramètre D_0 (densité à la transition neige-névé) et k. A partir de considérations sur la structure et la qualité de l'empilement à D_0, nous sommes arrivés à la conclusion que les variations de k pouvaient être dues à celle de D_0. Une relation empirique entre k et D_0 a alors été établie.

Le paramètre libre du modèle ayant une signification au niveau de la structure du milieu poreux et notamment de la répartition des pores le long des arrêtes des grains, nous vérifié l'existence de relations entre les variations de k en fonction des sites et des variations des paramètres de structures mesurés dans le chapitre II. Ces paramètres de structure sont la proportion du nombre de côtés en contact avec un pore (k_{2D}), et le nombre de pores par grain en volume ($N_{p/g}$). Cependant, compte-tenu du nombre de sites dont la structure a été étudiée (3), nous n'avons pas pu établir de corrélations rigoureuses, mais l'ensemble des résultats concernant la structure montre une liaison évidente avec le paramètre libre du modèle k.

Concernant l'application du modèle à la reconstruction de la fermeture des pores pour des conditions climatiques glaciaires, le paramètre k n'est pas encore suffisamment contraint par les données expérimentales (hors teneur en gaz) pour fournir une valeur de V_f permettant d'interpréter le signal de teneur en gaz en variation de la pression à la fermeture (P_f). Cependant, nous proposons deux méthodes d'utilisation du modèle de fermeture permettant théoriquement d'arriver à simuler le volume poreux à la fermeture indépendamment des mesures de teneur en gaz. Ces deux méthodes ne sont pas actuellement entièrement contraintes par les données expérimentales.

La méthode basée sur la contrainte de k directement par les données de structure mesurée dans la glace (mais caractéristiques du névé initial) est la plus directe et semble très prometteuse. Pour établir une relation directe entre k et la structure, il faudrait caractériser cette structure (nombre de bulles par unité de volume et la taille moyenne des grains) et mesurer la teneur en gaz sur les mêmes niveaux (en travaillant sur des glaces actuelles pour s'affranchir des problèmes de pression).

L'utilisation de l'autre méthode nécessite la connaissance de la profondeur à la fermeture des pores. Les résultats préliminaires de cette méthode remettent en cause la profondeur de cette zone déduite des mesures des rapports isotopiques des gaz contenus dans les bulles (cf chapitre IV). Cette méthode donne des valeurs raisonnables de la pression en période glaciaire ($\Delta P < \pm 20$ mbar) pour des profondeurs de la fermeture comprise entre 125 et 135 m.

Pour des études futures de la variation du volume poreux (V_f) pour d'autres conditions climatiques, la méthode permettant de contraindre k directement à partir de l'information de structure mesurée dans la glace est une piste très sérieuse à explorer. Concernant, la modélisation de la fermeture, la prochaine étape, comme pour le modèle de densification, consiste à pouvoir travailler avec un régime de température transitoire.

Chapitre VI

Modélisation du transport des gaz à travers le névé polaire depuis l'atmosphère jusqu'aux bulles de la glace.

I. Introduction

L'un des principaux intérêts climatologiques de l'étude des carottes de glace est la possibilité de connaître la composition des atmosphères passées, grâce à l'analyse de l'air emprisonné dans les bulles. Cependant, d'une part l'air présent dans les bulles à une profondeur donnée n'a pas l'age de la glace environnante, d'autre part sa composition peut être modifiée par rapport à l'atmosphère initiale. En effet, quelle que soit la profondeur ou l'age d'une carotte de glace, l'air contenu dans les bulles a forcément traversé un névé, avant son piégeage lors de la fermeture des pores. Le transport des gaz se faisant à des vitesses différentes suivant la nature du gaz considéré (masse, coefficient de diffusion moléculaire), cela induit des différences de compositions entre l'air emprisonné dans les bulles et l'air de l'atmosphère à l'instant du piégeage. Un autre problème lié au transport des gaz dans le névé est la datation de ces gaz par rapport à l'age de la glace entourant les bulles.

La déconvolution du signal mesuré dans les bulles, en terme de composition atmosphérique, nécessite donc de modéliser le transport et le piégeage des gaz dans le névé polaire. Lors des chapitres précédents, nous nous sommes intéressés à la partie solide du névé et à la modélisation de ce milieu poreux (densification, fermeture des pores, évolution de la structure) en fonction de la profondeur et des paramètres climatiques de surface. Dans ce dernier chapitre, nous supposerons les profils décrivant l'évolution du milieu poreux, le névé, comme connus, et nous étudierons la phase gazeuse du névé.

Concernant l'air présent dans le névé lui-même, sa composition en fonction de la profondeur permet de connaître les variations récentes (jusqu'à une centaine d'années pour les sites à faible accumulation) de la composition atmosphérique. Cet air représente le chaînon manquant entre l'air piégé dans les bulles et les mesures atmosphériques directes qui n'ont débuté que dans les années 1960 pour les plus anciennes (CO_2, puis CH_4), et il y a seulement quelques années pour la plupart des autres gaz traces. L'information contenue dans l'air du névé est indispensable notamment pour visualiser l'impact sur l'atmosphère de l'homme et de ses différentes politiques concernant l'environnement. L'air du névé a donc été prélevé depuis quelques années dans différents sites de l'Antarctique et du Groenland, puis analysé pour construire des profils des rapports de mélange des différents gaz et isotopes en fonction de la profondeur. A partir de ces profils, il faut remonter à un scénario atmosphérique en utilisant une modélisation du transport des gaz dans le névé poreux. Schwander et al. (1993) fut le premier à proposer un modèle prenant en compte la diffusion des gaz modifiée par un effet lié à la gravitation, pour interpréter les mesures sur le névé de Summit.

Pour déconvoluer le signal contenu dans l'air des bulles ou l'air prélevé en fonction de la profondeur dans le névé, nous avons construit un modèle de transport des gaz dans le névé (§ II). Nous avons pu nous appuyer, pour valider le modèle, sur les profils expérimentaux provenant de deux sites aux caractéristiques climatiques très différentes (Vostok et De08 cf Annexe A). De plus, pour contraindre le paramètre le moins bien connu du modèle : les coefficients de diffusion effectifs (influence du matériau) des différents gaz, une étude de ces coefficients a été réalisée (§ III). Cette étude comporte une partie bibliographique spécifique aux coefficients de diffusion moléculaire des différents gaz, une partie expérimentale concernant les mesures des coefficients de diffusion effectifs dans le névé de Vostok en fonction de la porosité ouverte, et une partie modélisation où nous présenterons les profils de coefficients de diffusion effectifs reconstruits par l'utilisation d'une méthode inverse développée par V.Rommelaere.

Enfin, le modèle a été utilisé pour interpréter, en terme de signal atmosphérique, les mesures effectuées dans les névés de Vostok et De08, ainsi que les mesures dans la glace bulleuse juste en dessous de la zone de fermeture à De08 (§ IV).

II. Modèle de transport et de piégeage des gaz dans le névé polaire

II.1 Introduction et situation du modèle par rapport aux travaux précédents

Schwander et al. (1993) propose le premier modèle de transport des gaz dans le névé. Basé sur une équation de diffusion moléculaire, corrigée d'un effet gravitationnel, ce modèle pose les bases des mécanismes de transport dans le névé. Cependant, les équations de conservation (et les conditions aux limites dans le plan (z, t)) sont simplifiées et notamment, ce modèle ne prend pas en compte explicitement l'influence du gradient de porosité ouverte, ni la conservation de la totalité de molécules d'air. Pour corriger ce problème Schwander et al. travaillent avec un système de coordonnées mobiles modifié pour avoir toujours la même quantité de gaz dans les pores ouverts dans chacune des couches. Ce système amène a avoir des couches de plus en plus épaisses dans le fond du névé, i.e dans la zone qui demande la meilleure définition.

Pour résoudre ces problèmes, nous avons, en collaboration avec les Australiens (Trudinger et al. 1997), développé un modèle reprenant les mêmes principes physiques de base, mais intégrant directement dans l'équation de conservation le gradient de porosité ouverte. De plus, l'équation de conservation est écrite directement pour des rapports de mélange au lieu des concentrations, afin de ne pas avoir à se préoccuper du calcul de la pression pour remonter ultérieurement des concentrations des gaz aux rapports de mélange. En effet, les analyses expérimentales des gaz fournissent généralement des rapports de mélange (en ppmv) représentant le rapport entre le nombre de molécules du gaz étudié sur le nombre de molécules total (donné par la pression du gaz pour un volume et une température donnée).

Le problème majeur, commun à ces deux modèles, est qu'ils considèrent que l'air contenu dans les pores ouverts est entraîné vers le fond par le mouvement des couches de névé. Compte-tenu du libre parcours moyen des molécules qui reste très inférieur à la taille minimale des pores (cf II.3.2 (b)), ce phénomène d'entraînement parait peut probable, et remettrait en cause l'hypothèse première d'une action négligeable des parois sur les phénomènes de diffusion (pas de régime de diffusion de Knudsen). D'autre part, ce phénomène est incompatible avec l'hypothèse d'une colonne d'air hydrostatique, car il entraînerait

une surpression au fond du névé due à l'accumulation du gaz.

La vision du problème de transport des gaz à partir d'un système de coordonnées fixes, plutôt que l'utilisation d'un système de coordonnées mobiles associé aux particules de glace, nous a permis d'appréhender, sous un angle différent les équations de conservation, et en particulier de remettre en cause l'existence d'un entraînement mécanique des molécules de gaz par la structure poreuse (cf II.2.2 et II.4.2). Associée à cette description Eulérienne du problème, l'autre originalité de notre travail a été de prendre en compte explicitement l'équation de conservation de l'ensemble des molécules d'air. Notre modèle est donc basé sur la conservation des molécules du gaz trace étudié et de la conservation des molécules d'air dans les porosités (ouvertes ou fermées) du névé dont la structure est supposée stationnaire sur la période de temps modélisée. Compte-tenu de la géométrie du problème, le modèle considère une seule dimension (z). Les mécanismes physiques, responsables du transport des gaz traces, restent ceux décrits par Schwander et al. (1993) (diffusion corrigée de l'effet de la gravitation). L'ajout d'un mécanisme de transport de l'air dans les porosités ouvertes, lié au phénomène de piégeage au fond du névé, s'est imposé de lui-même pour respecter l'hypothèse d'une colonne d'air hydrostatique dans le névé. En prenant uniquement en compte ces équations de conservation et leurs conditions aux limites écrites de façon rigoureuse, si l'ensemble des mécanismes de transport sont bien décrits, il doit être possible de rendre compte des mesures de rapport de mélange dans le névé, à partir d'un scénario atmosphérique connu, imposé en surface.

Dans une première partie (§ II.2), nous allons décrire le névé étudié dans les chapitres précédents mais vu du côté de la phase gazeuse, puis nous expliciterons sa paramétrisation dans le modèle. Les principales hypothèses et les notations concernant la phase gazeuse feront l'objet du paragraphe suivant (§ II.3). Enfin, les équations de conservation de toutes les molécules gazeuses (air et gaz trace étudié) seront explicitées, et le principe de fonctionnement du modèle de transport des gaz détaillé (§ II.4 et II.5).

II.2 Le modèle de transport des gaz et le névé

II.2.1 Description du névé vu par la phase gazeuse

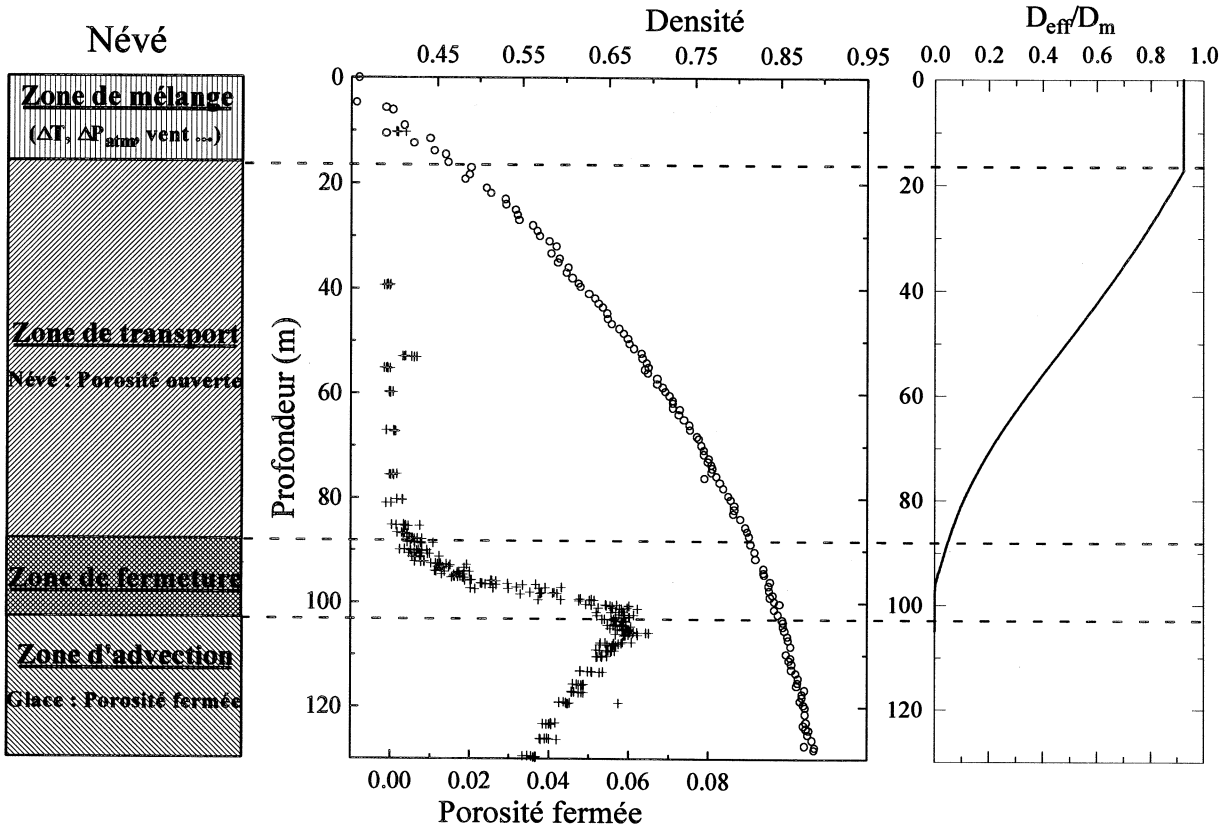


Figure VI.1 : *Description schématique du névé polaire pour la modélisation du transport des gaz, évolution des différents paramètres caractéristiques de la structure en fonction de la profondeur. (D_{eff}/D_m : rapport entre les coefficients de diffusion effectif et moléculaire, cf § II.2.2)*

Du point de vue du transport des gaz nous distinguons quatre "zones" dans la colonne constituée par notre matériau poreux :

a) Zone de mélange :

On considère que dans cette zone de neige proche de la surface (quelques mètres de profondeur) peuvent régner de forts gradients de température et de pression (Colbeck 1989 et 1991). Concernant les gradients de température, ils entraînent des phénomènes de diffusion thermique dont l'échelle de temps caractéristique est singulièrement supérieure à celle des inversions de température. Il semble donc peu réaliste de vouloir modéliser ce transport. D'autant plus que cette zone est brassée mécaniquement par les effets des variations de pression.

Les variations de pression ont plusieurs origines : variations de la pression atmosphérique liées à des

phénomènes météorologiques, turbulences du vent de surface, effet du vent de surface au niveau des reliefs à grande échelle (Colbeck 1989). Schwander et al. (1988) a estimé que les effets de ces variations de pression étaient de l'ordre de grandeur de l'effet diffusionnel uniquement près de la surface, et qu'ils devenaient très rapidement négligeables en profondeur (quelques mètres).

L'ensemble de ces perturbations, dans la zone proche de la surface, engendre des mouvements d'air dans les deux sens entraînant une homogénéisation entre l'air atmosphérique de la surface et l'air présent dans les pores ouverts. Cette hypothèse d'homogénéisation est confortée par les résultats de $\delta^{15}N$ qui présentent à Vostok (Bender et al. 1994) un plateau significatif dans les 13 premiers mètres du névé (la relation entre les concentrations et la variable δ est donnée dans II.3.1). D'après les mêmes résultats, l'épaisseur de cette zone pourrait être très variable suivant les sites et les corrélations avec les paramètres de surface (vent, température, relief...) n'ont pas été clairement établies. Les mesures des rapports isotopiques de l'oxygène et de l'azote dans le névé permettent de visualiser le transport des gaz non lié à un effet diffusionnel car les concentrations respectives des éléments en surface n'ont pas évolué. Ces mesures seront donc utilisées pour valider la prise en compte, dans le modèle, de l'effet gravitationnel et du flux d'air lié au piégeage des gaz au fond du névé (cf § IV.1).

En ce qui concerne le modèle, nous avons utilisé les résultats de $\delta^{15}N$ ou $\delta^{18}O$ pour trancher, suivant les névés, de l'existence ou non de la zone d'homogénéisation et le cas échéant l'épaisseur de celle-ci.

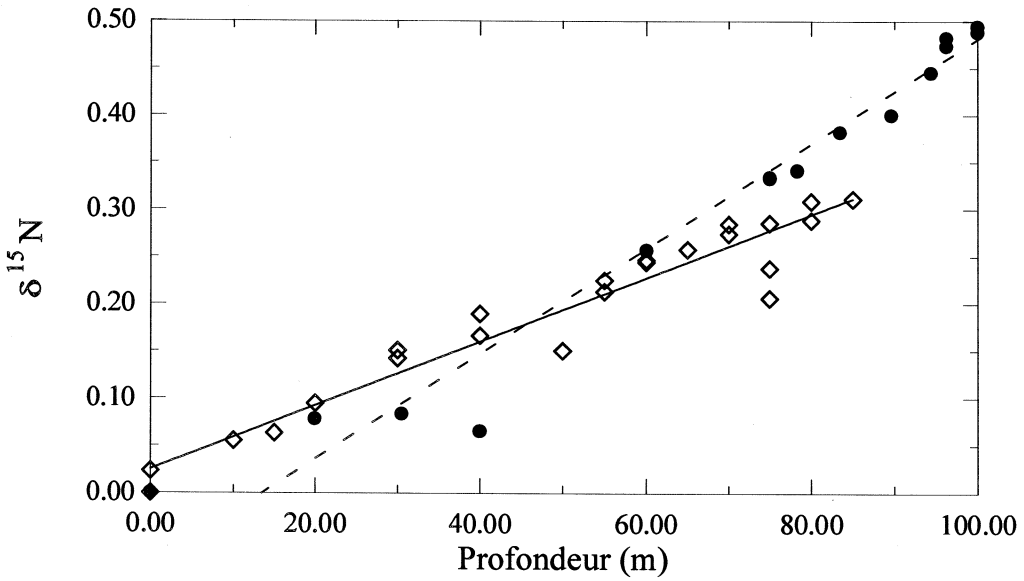


Figure VI.2 : *Mesures de* $\delta^{15}N$ *à (●) vostok (Bender* et al. *1994) et (◇)De08 (Trudinger* et al. *1997).*

L'absence de couche de mélange à la surface du névé de De08 est surprenante, compte-tenu de son caractère côtier qui en fait un site très venté et donc, à priori, particulièrement exposé à l'existence d'une couche de mélange importante. Cette zone de mélange est actuellement très mal définie et aucune mesure ne permet de justifier du caractère constant, au cours de l'année, de l'épaisseur de cette couche. Le transport des gaz par diffusion pourrait être modifié de façon importante si les variations d'épaisseur de la zone de mélange venaient perturber la hauteur de la colonne d'air hydrostatique. Martinerie (1990) à partir des résultats de Colbeck (1989), montre que les mouvements d'air induits par un vent soufflant sur une surface

rugueuse (en considérant des ondulations de très grandes longueurs d'onde), peuvent potentiellement perturber les mesures de $\delta^{15}N$ sur toute l'épaisseur du névé. Ce résultat est à nuancer compte-tenu de la fiabilité des paramètres utilisés pour le calcul et des résultats expérimentaux en fonction de la profondeur des mesures de $\delta^{15}N$ dans le névé (Bender et al. 1994) qui vérifient bien l'équation théorique de l'équilibre hydrostatique (cf II.3.1 et § IV).

Faute de données expérimentales complémentaires, nous avons pris, pour le modèle, une couche de 13m pour Vostok (Bender et al. 1994) et pas de couche pour De08 (Trudinger et al. 1997). Dans cette zone, le rapport de mélange du gaz étudié sera pris à la valeur de surface sur toute l'épaisseur de la couche.

b) Zone de transport :

Cette couche représente environ 90 % de l'épaisseur du névé. Cette zone de transport dans les pores ouverts s'étend jusqu'à la profondeur où la diffusion devient nulle, et non pas la profondeur où la porosité ouverte est nulle (cf Fig.VI.1).

Le transport des gaz, dans cette zone, est dû à la différence de masse des molécules (effet gravitationnel), au gradient de concentration (effet diffusionnel) et à l'entraînement par le "courant d'air"lié au piégeage du gaz au fond du névé. Nous décrirons plus en détail chacun de ces mécanismes dans le paragraphe consacré aux équations de conservation de l'air et des gaz traces.

c) Zone de fermeture des pores (ou de formation des bulles) :

La zone de fermeture des pores n'a pas de signification particulière concernant le transport des gaz, elle recouvre simplement la région de coexistence de pores ouverts et de bulles fermées. Le transport des gaz présents dans les pores ouverts s'effectue suivant les mêmes processus que ceux décrits dans la zone de transport précédente et le transport du gaz occlus dans les bulles est réalisé par enfoncement des couches de glace comme dans la zone suivante.

➜ Zone non-diffusive :

Dans la couche où le coefficient de diffusion effectif est nul, alors qu'il existe encore une porosité ouverte (couche appelée non-diffusive par (Sowers et al. 1992)), nous considérons que le seul moyen de transport pour les gaz est l'advection avec les couches de glaces (comme pour les bulles). Par contre la mise sous pression des volumes concernés ne débute que lors de leur fermeture effective.

➜ Effusion :

D'après Craig et al. (1988 a et b), il peut exister, au moment de la formation des bulles, un phénomène de ségrégation lors de l'écoulement des gaz dans les conduits très fins reliant les bulles et les pores. Ce phénomène d'"effusion", est fonction des tailles relatives des molécules concernées, et non de leur masse.

Par exemple, l'effusion peut favoriser la fuite d'O_2 par rapport à N_2 depuis les bulles (qui se mettent progressivement sous pression) vers l'air des pores. Cette ségrégation va, dans ce cas là, dans un sens inverse à l'effet gravitationnel qui est, lui, lié à la différence de masse des molécules. Des mesures récentes du rapport N_2/O_2 dans l'air du névé de pole Sud (Battle et al. 1996) semblent confirmer l'existence d'une ségrégation créant un enrichissement en O_2.

Ce phénomène de ségrégation est visible uniquement pour les gaz dont la concentration en surface ne varie pas. Pour les autres gaz le transport par diffusion et effet gravitationnel masque complètement les faibles effets liés à l'"effusion". D'autre part, d'après Craig et al. (1988b), la ségrégation par effusion ne concerne pas les rapports isotopiques car la différence de taille entre deux isotopes n'est pas suffisante comparée à la différence de masse qui est à l'origine de l'enrichissement en isotopes lourds au fond du névé.

Les applications du modèle concernant, dans un premier temps uniquement les gaz trace et les rapports isotopiques, les phénomènes liés à l'effusion ne seront pas modélisés.

➜ Piégeage des gaz :

Nous avons décrit et modélisé, dans la chapitre V, l'évolution du matériau dans cette zone. Le passage de la porosité ouverte à une porosité fermée entraîne le piégeage progressif des gaz circulant dans les pores. Les problèmes liés aux phénomènes de percolation et à l'isolement "rapide" du gaz contenu dans des "clusters" isolés de la surface lors du pincement d'un pore ont été pris en compte en utilisant directement les courbes expérimentales de porosité fermée (cf chapitre V). Cependant, les mesures expérimentales ayant été établies à partir d'échantillons de tailles finies, il existe une possibilité pour que les mesures sous-estiment la porosité fermée dans la zone de percolation. D'après Barnola (communication personnelle), ce problème de la réouverture, à la surface des échantillons des volumes préalablement isolés dans le névé, n'est pas critique et la correction est certainement faible.

➜ Origine du flux d'air lié à l'advection des couches de glace.

C'est à partir du début de cette zone qu'il faut prendre en compte dans les équations de conservation la quantité de gaz piégé dans les bulles. Piégées dans les bulles, les molécules de gaz vont s'enfoncer avec les couches de glace. L'association de ces deux phénomènes va créer, au fond du névé, une "aspiration" des molécules de gaz qui va engendrer un flux de molécules de la surface vers le fond du névé. La description de ce "flux d'air", à partir des équations de conservation de la quantité d'air dans la zone de fermeture des pores, sera réalisée dans le paragraphe II.3.1.

d) Zone d'advection :

Dans cette zone, toute la porosité est fermée et les gaz occlus dans les bulles descendent avec les couches de glace. Le transport des gaz n'est plus alors qu'un problème d'advection des couches de glace liée à l'accumulation de la neige en surface.

II.2.2 Hypothèses sur la structure du névé

➜ Névé isotherme et accumulation constante.

Le cadre de cette modélisation est limité à des conditions climatiques stables, où les gradients de température dans le névé sont limités aux premiers mètres correspondant à la couche de mélange. Le reste du névé est considéré comme isotherme et ayant la température moyenne annuelle du site.

Un changement de température durable, lié par exemple à un changement climatique, perturberait significativement le transport des gaz et nécessiterait la prise en compte de la propagation de l'onde de température dans le névé. Pour modéliser le transport des gaz, pour des conditions non stationnaires de température (changements climatiques), il faut considérer, non seulement les effets directs de la diffusion thermique, mais aussi les modifications de la structure du névé.

➜ Stationnarité de la structure du névé sur l'échelle de temps modélisée.

Cette hypothèse limite la profondeur de la zone d'advection modélisée. En effet, dés que l'on atteint des couches de glace formées à partir d'un névé différent du névé modélisé (structure, température, accumulation...) l'hypothèse n'est plus valide. De même, notre modèle actuel n'est pas valable lors d'une transition climatique ou de tout autre événement entraînant un régime transitoire de la structure du névé.

➜ Non-entraînement direct de l'air lors de l'enfoncement des couches du névé.

Dans le cadre de l'étude du névé, le transport des gaz s'effectue à travers un milieu poreux qui s'enfonce et se densifie. L'enfoncement des couches a fait que les modèles de transport des gaz existants pour le névé (Schwander et al. 1993 ; Trudinger et al. 1997) sont basés sur une description Lagrangienne, dont la vitesse du repère des coordonnées mobiles est donnée par la vitesse d'enfoncement des couches (cf II.1). Les deux modèles font descendre le gaz en même temps que le névé, considérant que le matériau entraîne les gaz contenus dans les porosités ouvertes. Cette hypothèse est en contradiction avec le fait d'avoir une colonne d'air hydrostatique (cf II.3.2). En effet, l'écriture rigoureuse des conditions aux limites (notamment à la fin de la zone de fermeture, cf II.4.2) fait que, dans l'hypothèse de la descente de l'air avec le névé, l'air s'accumule dans les dernières couches créant ainsi une surpression en opposition avec l'hypothèse de la colonne d'air hydrostatique.

Dans notre modèle nous faisons donc l'hypothèse contraire : les couches de névé s'enfoncent sans entraîner les molécules de gaz. Par contre, dans la zone d'advection, les bulles contenant l'air descendent bien avec les couches de glace environnantes.

➜ Coefficient de diffusion effectif et tortuosité :

Nous faisons l'hypothèse que le coefficient de diffusion effectif peut s'écrire comme le produit du coefficient de diffusion moléculaire et d'une fonction caractéristique uniquement de la structure du névé. Nous appellerons abusivement cette fonction "tortuosité". Cette fonction, une fois déterminée pour une molécule, peut-être utilisée avec n'importe quel autre gaz pour calculer le coefficient de diffusion effectif de ce gaz, à partir du rapport des coefficients de diffusion moléculaires respectifs (cf § III.).

II.2.3 Paramétrisations et notations concernant le névé

Le névé est caractérisé par trois profils qui peuvent être mesurés expérimentalement (cf Fig.VI.1) :

+ un profil de densité.
+ un profil de porosité fermée.
+ un profil de la partie du coefficient de diffusion effectif fonction uniquement de la structure du matériau $\gamma(z)$.

Et deux paramètres climatiques :

+ la température moyenne annuelle à 10m (supposée constante à travers tout le névé).
+ l'accumulation en surface.

Les profils expérimentaux de densité et de porosité fermée, à partir desquels ont été calculés les paramètres utilisés dans le modèle, ont été réalisés pour De08 par Barnola (communication personnelle) pour les mesures de porosité fermée et Etheridge et Wookey (1989) pour les mesures de densité, pour Vostok par Barnola pour l'ensemble des données.

Les valeurs des paramètres climatiques, pour les deux sites étudiés, sont dans le tableau VI.1, la localisation des sites et les éventuelles données complémentaires sont dans l'annexe A.

Sites	Température moyenne annuelle (K)	Accumulation (Kg/cm²/an)	Pression atmosphérique (bar)	Référence
Vostok	217	22	0.632	(Barnola et al. 1991)
De08	254	1200	0.845	(Etheridge et Wookey 1989)

Tableau VI.1 : Paramètres climatiques des deux sites étudiés.

➜ Notation des variables liées à la structure du névé et des variables climatiques :

+ **T** : température moyenne annuelle à 10 m (en K).

+ **Acc** : accumulation à la surface du névé, moyenne annuelle (en kg/m²/an).

+ **ε(z)** : porosité totale calculée à partir du profil de densité ρ(z) :

$$\varepsilon(z) = 1 - \frac{\rho(z)}{\rho_{gp}}$$

Avec ρ_{gp} : densité de la glace pure à une température donnée (en kg/m³).
La fonction $\rho_{gp}(T)$ est donnée dans le chapitre V (§ II.2.1).

+ **f(z)** : porosité ouverte obtenue à partir de la différence entre la porosité totale et la porosité fermée.

+ **γ (z)** : "tortuosité" du névé poreux, représente l'influence de la structure du matériau sur le coefficient de diffusion effectif D(z) (cf § II.2.2 et § III).

$$\gamma(z) = \frac{D(z)}{D_m}$$

Avec D_m : coefficient de diffusion moléculaire (en m^2/s).

Etant donnée l'hypothèse de structure stationnaire, tous les paramètres de structure sont uniquement des fonctions de la profondeur z. Les profils de porosité (totale et ouverte), utilisés dans le modèle, sont obtenus à partir des données brutes décrites précédemment. Ces données brutes sont lissées par une fonction "spline" puis échantillonnées suivant le pas d'espace du modèle. Les profils présentés dans la figure VI.3 sont ceux qui ont été utilisés dans le modèle pour produire les résultats du paragraphe IV. L'évaluation du profil des coefficients de diffusion effectifs dans le névé fera l'objet de l'ensemble du chapitre III, les profils de "tortuosité" présentés dans les figures VI.1 et VI.3 ont été obtenus par l'utilisation d'une méthode inverse à partir des données CO_2 (cf § III.4).

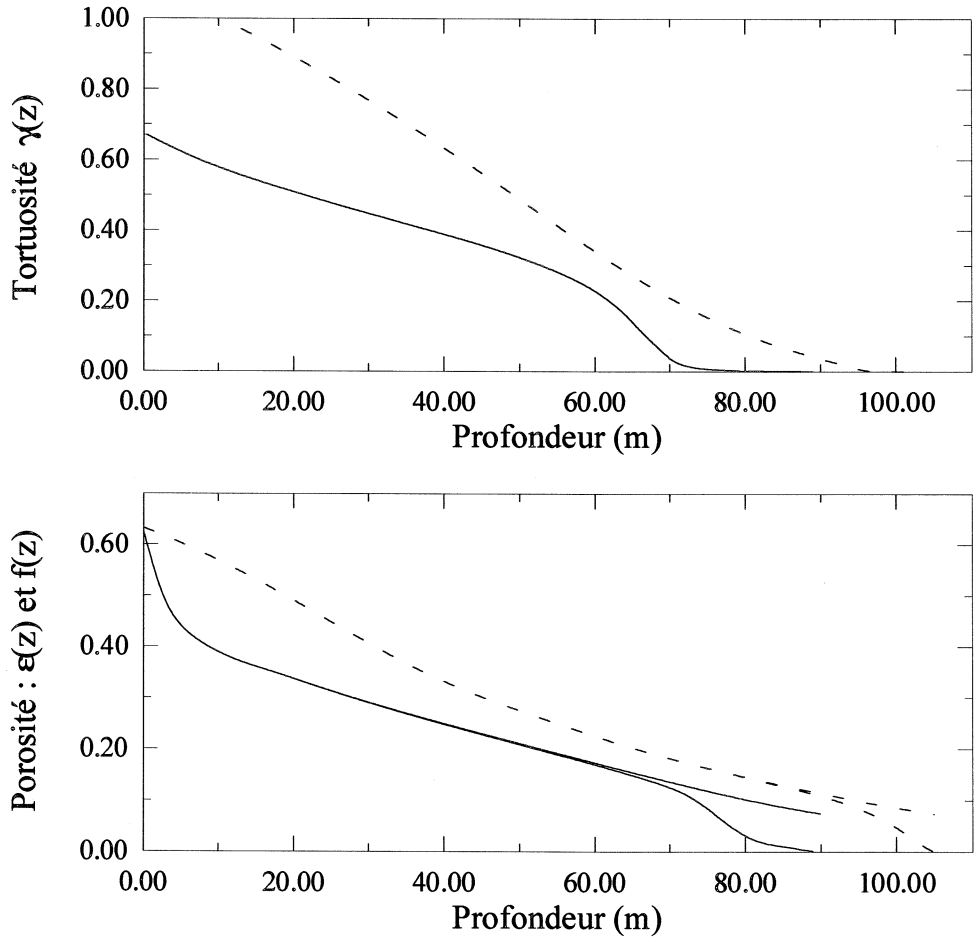


Figure VI.3 : Profils des paramètres caractéristiques de la structure du névé utilisés comme variables d'entrée dans le modèle de transport des gaz : (——) De08 et (- - -) Vostok.

II.3 Le modèle de transport et la phase gazeuse

II.3.1 Hypothèses sur le comportement de la phase gazeuse

➜ Les interactions des gaz étudiés avec H_2O sont négligées.

La dissolution de certains gaz trace (comme CO_2) dans l'eau en phase liquide est un problème majeur pour l'analyse des gaz et la présence d'eau liquide dans les pores du névé perturbe certainement les phénomènes de transport de ces gaz. C'est pourquoi, nous allons considérer être en présence de névé froid et sec, c'est à dire sans fonte des couches de surface tout au long de l'année, et négliger l'ensemble des problèmes liés à la dissolution des gaz dans H_2O liquide.

D'autre part, étant donnée la nature chimique des molécules dont nous avons modélisé le transport, il parait raisonnable de négliger les effets des interactions physico-chimiques des gaz avec les surfaces de glace des pores. La remise en cause de cette hypothèse, pour l'étude d'autres gaz (vapeur d'eau par exemple), imposerait d'écrire les équations de conservation en prenant en compte les échanges avec les parois et de considérer les problèmes complexes liés à la cinétique des réactions.

➜ Nous définirons l'air comme un gaz parfait de masse molaire (M_{air} = 29.10^{-3} kg/mole) constitué par l'ensemble des composés atmosphériques gazeux (respectant eux aussi la loi des gaz parfaits).

➜ La colonne d'air dans les pores du névé est supposée hydrostatique (Craig et al. 1988b).

Nous considérerons qu'en dehors de la couche de mélange, il est possible d'appliquer à l'air contenu dans les pores ouverts les résultats classiques obtenus sur une atmosphère isotherme (obéissant à la loi des gaz parfaits) à l'équilibre dans un champ gravitationnel. Le profil de concentration de l'air (ou de pression) dans le névé est alors donné par la relation (Gibbs 1928) :

$$\frac{c_{air}(z)}{c_{air}(0)} = \exp\left(\frac{M_{air} g z}{RT}\right) \qquad (VI.1)$$

Avec M_{air} : masse molaire de l'air (29.10^{-3} kg/mole)
g : accélération due à la pesanteur (9.81 m/s^2)
R : constante des gaz parfaits (8.314 J/mole/K)

Remarque : C'est en appliquant cette équation d'équilibre hydrostatique à deux molécules de masse différentes et en faisant le rapport des concentrations (ou des pressions partielles) de ces deux espèces à une profondeur z, que la valeur "théorique" de l'effet gravitationnel est calculée. Craig et al. (1988b) propose une écriture condensée de cet effet gravitationnel sur la variable Δ (ou δ pour les isotopes). La variable Δ

est une manière pratique d'exprimer l'enrichissement d'une espèce par rapport à une autre :

$$\Delta = 1000 \left(\frac{R}{R_0} - 1 \right)$$

Avec R : le rapport des concentrations de deux espèces (isotopes, gaz) à une profondeur donnée. R_0 est la valeur atmosphérique (ou de référence) de ce rapport.

L'effet gravitationnel théorique se traduit alors sur la variable Δ (ou sur δ pour les rapports isotopiques) par la relation :

$$\Delta(z) = 1000 \; \Delta M \frac{g \; z}{R \; T}$$

Avec ΔM : la différence de masse des deux espèces considérées.

➜ La diffusion des gaz traces dans l'air est considérée comme une interdiffusion régulière.

Nous faisons l'hypothèse, compte-tenu des conditions de pression et de température et de la taille des pores, que les phénomènes de diffusion impliqués dans le transport d'un gaz dans l'air du névé correspondent à un régime d'interdiffusion régulière pouvant être caractérisée par un seul coefficient de diffusion D (pas de régime de diffusion de Knudsen). Du point de vue physique, cela signifie que les collisions avec les parois des pores sont beaucoup plus rares que les collisions des molécules entre elles. Cette hypothèse est vérifiée dans le cas où le libre parcours moyen des molécules est beaucoup plus petit que la taille caractéristique des pores. Ceci est bien le cas pour le névé, où le libre parcours moyen des molécules est de l'ordre de 10^{-8} m (C.E.H : Perry et Chilton 1973), alors que la taille des porosités reste supérieure à 10^{-4} m (cf chapitre II sur la structure du névé). Nous n'aborderons pas dans ce travail les problèmes éventuels d'un réseau poreux à une échelle de taille inférieure (phénomène d'"effusion" par exemple) ; la majeure partie du gaz passe sans aucun doute à travers nos porosités macroscopiques.

II.3.2 Notations utilisées dans la modélisation du transport des gaz

Nous allons présenter l'ensemble des paramètres utilisés dans les différentes équations de conservation du modèle à l'exeption des variables de structure et climatiques décrites dans le paragraphe précédent.

+ **c (z,t) ; c_{air} (z,t)** : concentration du gaz étudié ou de l'air dans le volume poreux ouvert (en mole/m^3).

+ $\mathbf{c^b(z,t)}$; $\mathbf{c^b_{air}(z,t)}$: concentration du gaz étudié et de l'air dans les bulles fermées (en mole/m^3).

+ $\mathbf{c_s(t)}$: variations atmosphériques du gaz trace imposées à la surface du névé.

+ $\mathbf{J(z,t)}$; $\mathbf{J_{air}(z,t)}$: flux vertical dirigé vers le bas des molécules du gaz étudié et de l'air (en mole/m^2/s).

+ $\mathbf{P(z,t)}$; $\mathbf{P_{air}(z,t)}$: terme de piégeage (fermeture des pores) représentant le nombre de molécule du gaz étudié (ou d'air) piégées dans les bulles par unité de temps et de volume du matériau (en mole/m^3/s).

+ $\mathbf{q(z,t)}$; $\mathbf{q_{air}(z,t)}$: nombre de molécules du gaz étudié ou d'air présentes dans les pores ouverts par unité de volume du matériau (en mole/m^3).
Cette quantité est obtenue par le produit de la concentration par la porosité ouverte :

$$q(z,t) = f(z)\, c(z,t)$$

+ $\mathbf{q^b(z,t)}$; $\mathbf{q^b_{air}(z,t)}$: nombre de molécules du gaz étudié ou d'air présentes dans les bulles fermées par unité de volume du matériau (en mole/m^3).
Cette quantité est obtenue par le produit de la concentration par la porosité fermée :

$$q^b(z,t) = (\varepsilon(z) - f(z))\, c^b(z,t)$$

+ $\mathbf{t}$: variable de temps (s).

+ $\mathbf{w(z)}$: vitesse de l'air dans le névé liée au piégeage des gaz à la fermeture des pores et à l'advection des couches de glace bulleuse (cf "courant d'air" dans §II.4.1).

+ $\mathbf{z}$: variable d'espace (en m).
z est la profondeur prise sur un axe vertical et dirigé positivement vers le bas. z est nul à la surface du névé.

+ $\mathbf{z_f}$: profondeur de la fin de la zone de fermeture, correspondant à une porosité ouverte nulle (en m).

+ λ : vitesse de la décroissance radioactive du gaz étudié (en s^{-1}).

II.4 Les équations de conservation

Compte tenu du fait que les mesures des gaz traces sont des rapports de mélange (nb de moles du gaz considéré sur le nombre total de mole "d'air"), et que ce sont les moles de gaz qui se conservent, il faut écrire non seulement la conservation du gaz trace étudié mais aussi celle de l'air. On pourra alors recalculer en fin de modélisation, les rapports de mélange afin de confronter les résultats du modèle avec les mesures.

Les équations de conservation des molécules, par unité de volume du matériau, seront toutes écrites en coordonnées Eulériennes (fixes) et en considérant uniquement la dimension verticale z (pas de flux horizontaux).

II.4.1 Conservation de l'air

a) Représentation schématique des différents flux :

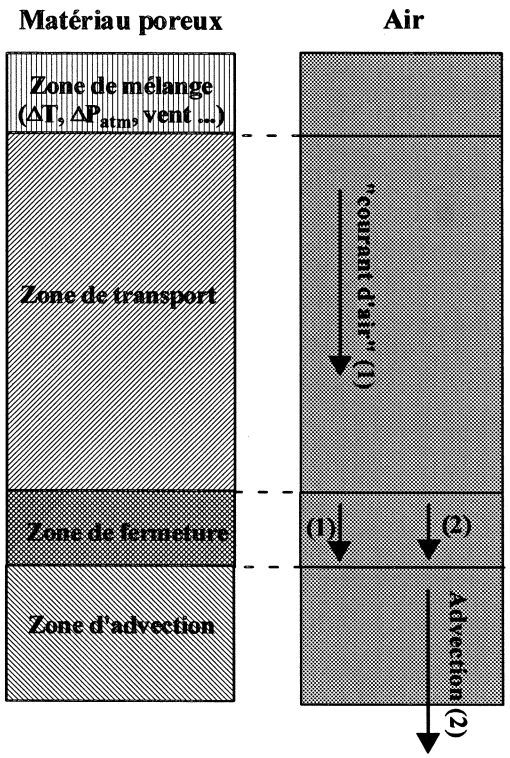


Figure VI.4 : *Représentation des différents flux d'air intervenant dans les équations de conservation. Localisation de ces flux par rapport aux différentes couches du névé.*

Sur le schéma ci-dessus, on retrouve les différentes zones du névé précédemment décrites, ainsi que la nature et le sens des différents flux pouvant contribuer au mouvement de l'ensemble des molécules d'air.

b) Conservation de la quantité d'air (q_{ai}) dans les pores ouverts :

La variation de la quantité d'air, en fonction du temps, à une profondeur z donnée s'écrit de façon générale comme la somme de la divergence d'un flux (ce qui arrive en z moins ce qui en repart) moins un terme de puits lié au piégeage des molécules d'air dans les bulles :

$$\frac{\partial q_{air}}{\partial t} = -\frac{\partial J_{air}}{\partial z} - P_{air}$$

D'après la relation (VI.1), la quantité d'air dans les pores s'écrit :

$$q_{air} = f(z)\ c_{air}(0,t)\ \exp\left(\frac{M_{air} g z}{RT}\right)$$

En considérant les variations de la pression atmosphérique comme négligeables (compte-tenu de l'échelle de temps caractéristique du transport des gaz), c_{air} (z=0) devient une constante et la quantité d'air dans les pores est uniquement fonction de la profondeur.

Le flux d'air (J_{air}) se limite à un flux de transport (la diffusion de l'air dans l'air n'ayant pas de sens). Ce flux de transport se crée pour compenser le piégeage de l'air dans les bulles au niveau de la zone de fermeture. Ce piégeage plus l'advection des couches de glace contenant les bulles formées crée un effet d'aspiration au fond du névé. Le flux de transport descendant résultant, que nous appellerons "courant d'air", peut s'écrire comme le produit d'une vitesse (w en m/s) et de la quantité d'air (q_{air}) :

$$\frac{\partial w\, q_{air}}{\partial z} + P_{air} = 0 \qquad (VI.2)$$

Condition à la limite : en $z = z_f$ $\qquad w(z_f)\, q_{air}(z_f) = 0$

Connaissant l'expression du terme de piégeage (voir conservation de l'air dans les bulles dans le paragraphe suivant) et le profil de concentration (ou pression) de l'air dans le névé (relation VI.1), il est possible de calculer la vitesse w du "courant d'air" (cf § IV).

c) Conservation de la quantité d'air (q^b_{air}) dans les bulles :

C'est au niveau de la zone de fermeture qu'interviennent simultanément tous les mécanismes de transport, la diminution de la porosité (densification) et le transfert de l'air entre les pores ouverts et les bulles (fermeture des pores). C'est à partir de cette équation de conservation que l'on va pouvoir évaluer le terme de piégeage (P_{air}) au niveau de la zone de fermeture des pores.

La figure (VI.5) montre les deux étapes élémentaires de la transformation du névé entre les instants t et t+dt : densification ($\varepsilon(z)$diminue, mais $f(z)/\varepsilon(z)$ reste constant) et fermeture des pores ($\varepsilon(z)$ constant, et

f(z)/ε(z) diminue). En séparant ces deux étapes et en écrivant une équation de conservation de la quantité d'air sur chacune d'elle, nous obtiendrons l'équation de conservation globale de l'air dans les bulles. Cet artifice nous permet de simplifier le problème et nous avons vérifié que le fait d'inverser l'ordre des deux étapes ne modifiait en rien l'équation de conservation finale.

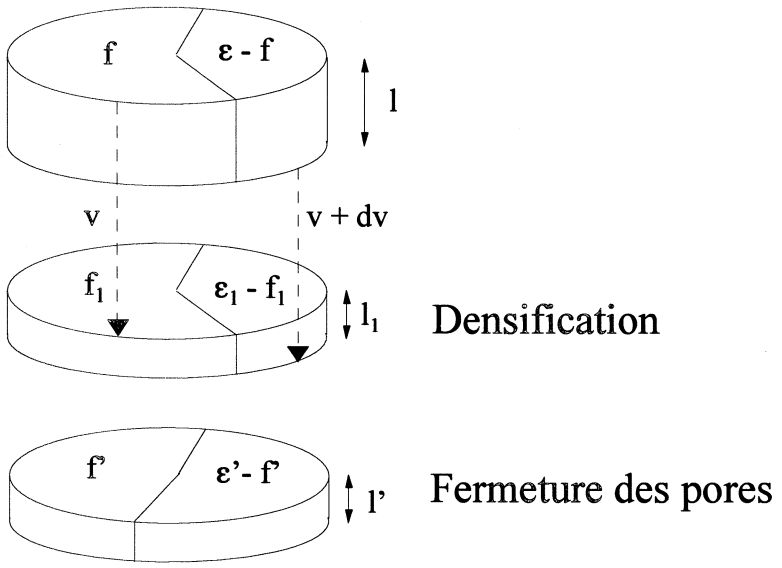


Figure VI.5 : *Etapes élémentaires de la transformation du névé dans la zone de fermeture et définition des variables intermédiaires.*

➜ Etape 1 : densification (sans fermeture) :

Les parts respectives de la porosité ouverte et fermée restent constantes, il n'y a pas de piégeage de l'air, d'où :

$$\frac{f_1}{\varepsilon_1} = \frac{f}{\varepsilon}$$

mais uniquement une diminution du volume global occupé par notre quantité élémentaire de glace :

$$l_1 - l = (l\frac{\partial v}{\partial z}dt)$$

La conservation de la quantité d'air s'écrit alors :

$$l\ (\varepsilon - f)\ c^b_{air} = l_1\ (\varepsilon_1 - f_1)\ c^b_{1air}$$

➜ Etape 2 : fermeture des pores (sans densification) :

Pas de diminution globale du volume occupé par notre élément de masse, d'où :

$$\varepsilon' = \varepsilon_1 \qquad et \qquad l' = l_1$$

En supposant que l'air piégé, entre l'instant t et t+dt, a une concentration égale à celle de l'air présent dans les pores ouverts à la même profondeur z, l'équation de conservation de cette étape s'écrit :

$$l' \, (\varepsilon' - f') \, c'^{b}_{air} = l_1 \, (\varepsilon_1 - f_1) \, c^{b}_{1air} + l' \, (\varepsilon' - f' - (\varepsilon_1 - f_1)) \, c_{air}$$

En regroupant les résultats des deux étapes, et en éliminant les variables intermédiaires (indice 1), on obtient :

$$(\varepsilon' - f') \, c'^{b}_{air} = \left(\frac{1}{1 + \frac{\partial v}{\partial z} dt} \right) (\varepsilon - f) \, c^{b}_{air} + \left(\frac{\varepsilon' f}{\varepsilon} - f' \right) c_{air}$$

Les variations des grandeurs considérées entre l'instant t et t+dt sont infinitésimales ; nous pouvons donc écrire toutes les grandeurs finales (indice ') à l'aide des développements de Taylor au premier ordre:

$$\begin{aligned} \varepsilon' &= \varepsilon + d\varepsilon \\ l' &= l + dl \\ f' &= f + df \\ c^{b}_{air} &= c^{b}_{air} + dc^{b}_{air} \end{aligned}$$

et aussi

$$\frac{1}{(1 + \frac{\partial v}{\partial z} dt)} = 1 - \frac{\partial v}{\partial z} dt$$

en négligeant les termes du second ordre et en divisant par dt, l'équation précédente s'écrit :

$$\frac{d}{dt}\left((\varepsilon - f) \, c^{b}_{air} \right) = -\left((\varepsilon - f) \, c^{b}_{air} \, \frac{\partial v}{\partial z} \right) + c_{air} \left(\frac{f}{\varepsilon} \frac{d\varepsilon}{dt} - \frac{df}{dt} \right)$$

Il reste à réécrire cette équation en coordonnées Eulériennes (fixes). La dérivée temporelle d'une fonction dans un système de coordonnées mobile d/dt (Lagrangien) animé d'une vitesse v, est reliée à la dérivée dans un repère fixe ∂/∂t (Eulérien) par :

$$\frac{d}{dt} = \frac{\partial}{\partial t} + v \frac{\partial}{\partial z}$$

Dans notre cas, la vitesse v (z) correspond à la vitesse d'enfoncement des couches du matériau. Comme les paramètres de structure ne dépendent que de la profondeur (les dérivées partielles de f et ε sont nulles par rapport à t), on obtient l'équation finale de conservation de la quantité d'air (q^b_{air}) dans les bulles en coordonnées fixes :

$$\underset{(a)}{\frac{\partial q^b_{air}}{\partial t}} + \underset{(b)}{\frac{\partial q^b_{air} v}{\partial z}} = \underset{(c)}{-v \frac{q_{air}}{f} \varepsilon \frac{\partial}{\partial z}\left(\frac{f}{\varepsilon}\right)} \qquad (VI.3)$$

$$avec \quad q^b_{air} = (\varepsilon - f)\, c^b_{air}$$
$$q_{air} = f\, c_{air}$$

Condition à la limite : z = 0 q^b_{air} (0,t) = 0 (une seule condition est nécessaire car (a) est nul)

➜ Le terme (a) représente la variation de la quantité d'air dans les bulles en fonction du temps à un niveau z. Cette quantité ne dépend que de la pression et de la porosité du matériau. D'après les hypothèses de stationnarité de la structure et de la colonne d'air hydrostatique, ces deux grandeurs sont indépendantes du temps, donc q^b_{air} est constante à une profondeur donnée et le terme (a) est nul. En conséquence, les deux autres termes rendent compte d'un mouvement des molécules dont les effets sur les variations de q^b_{air} à une profondeur donnée s'annulent. Ces deux termes sont :

➜ (b) qui représente la divergence d'un flux de transport (créé par l'enfoncement des couches de glace).

La vitesse v (z) d'enfoncement des couches du matériau (névé ou glace) en fonction de la profondeur est obtenue à partir de l'équation de conservation de la glace, qui s'écrit simplement en fonction de la densité:

$$\frac{\partial \rho}{\partial t} + \frac{\partial \rho v}{\partial z} = 0$$

Suivant l'hypothèse d'une structure stationnaire, l'intégration de l'équation précédente donne :

$$\rho(z)\ v(z) = \rho(z=0)\ v(z=0) = Acc$$

d'où on en déduit alors l'expression de la vitesse en fonction du profil de porosité :

$$v(z) = \frac{Acc}{(1-\varepsilon(z))\rho_i}$$

➜ (c) représente l'échange de l'air des pores ouverts vers les bulles, à l'intérieur de la zone de fermeture. (c) est le terme de piégeage précédemment défini (P_{air}) mais encore non exprimé.

$$P_{air} = -v\ \frac{q_{air}}{f}\ \varepsilon\ \frac{\partial}{\partial z}\left(\frac{f}{\varepsilon}\right) \qquad (VI.3)'$$

$P_{air}(z)$ est une variable intermédiaire, dont le calcul explicite n'est pas indispensable pour le fonctionnement du modèle, mais présente un intérêt pour la compréhension physique du modèle.

Il faut remarquer que l'équation de conservation reste valide dans toute la zone modélisée (névé et glace). Dans le névé, à partir du début de la zone de fermeture des pores (sinon $q^b_{air}=0$), l'équation de conservation nous permet de calculer la pression moyenne dans les bulles qui sera indispensable au calcul du rapport de mélange du gaz trace étudié. En effet, lors de la densification, l'air déjà emprisonné est mis sous pression dans les bulles. En faisant l'hypothèse que la glace se densifie à la même vitesse autour des pores ouverts que des bulles fermées, un simple calcul de diminution du volume poreux, dans la zone de fermeture, permet de montrer que la pression à la fin de cette zone peut atteindre 1.5 fois la pression atmosphérique (cf chapitre IV). Les résultats de cette méthode de calcul "brutale" de la pression à la fin de la zone de fermeture seront comparés aux résultats du modèle dans le paragraphe IV.

Dans la glace ($P_{air}=0$), on retrouve alors une classique équation d'advection, le transport de l'air s'effectuant alors uniquement par l'enfoncement des bulles avec les couches de glace.

II.4.2 Conservation du gaz trace

a) Représentation schématique des différents flux :

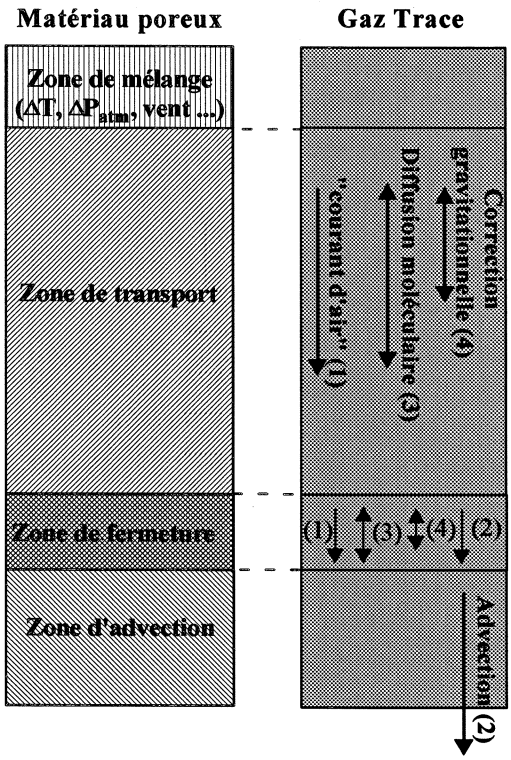


Figure VI.6 : *Représentation des différents flux du gaz trace étudié intervenant dans les équations de conservation. Localisation de ces flux par rapport aux différentes couches du névé.*

b) Conservation de la quantité de gaz trace (q) dans les pores ouverts :

La variation de la quantité de gaz trace dans les pores ouverts s'écrit de manière analogue à la variation de la quantité d'air ; à l'exception d'un terme de puits lié à l'éventuelle désintégration radioactive des molécules du gaz considéré :

$$\frac{\partial q}{\partial t} = -\frac{\partial J}{\partial z} - P - \lambda q$$

A la différence de l'air, le flux J est la somme de trois flux :

➜ un flux de transport lié au courant d'air, identique à celui précédemment défini ($P = P_{air}$). Les molécules du gaz considéré sont entraînées comme les autres molécules d'air avec une vitesse w.

➜ un flux gravitationnel, lié à la différence de masse entre les molécules du gaz et celles de l'air, entraînant un enrichissement en molécules les plus lourdes au fond du névé (Craig et al. 1988b ; Schwander et al. 1993). L'expression utilisée (VI.4) sous-entend que la vitesse du flux gravitationnel pour un gaz donné est égale à celle obtenue dans le cas d'une atmosphère isotherme à l'équilibre (cf VI.1).

➜ un flux de diffusion du gaz dans l'air, lié à des gradients de concentration dans le névé. Nous utiliserons la forme du flux proposé par Schwander et al. (1993), en l'écrivant en fonction de notre variable q et dans notre système de coordonnées fixes.

L'équation de conservation du gaz dans les pores s'écrit alors :

$$\frac{\partial q}{\partial t} + \frac{\partial}{\partial z}\left(-fD\left(\frac{\partial}{\partial z}\left(\frac{q}{f} \right) - \frac{Mgq}{fRT} \right) + wq \right) + P + \lambda q = 0 \qquad (VI.4)$$

Conditions aux limites :	en z = 0	$q(0,t) = f(0)\, c_s(t)$
	en $z = z_f$	$q(z_f,t) = 0$
Condition initiale :	en t = 0	$q(z,0) = f(z)\, c_s(0)$

c) Conservation de la quantité de gaz trace (q^b) dans les bulles :

Pour la quantité de gaz trace dans les bulles, on retrouve les mêmes mécanismes de transport et de piégeage que ceux évoqués pour l'air, l'équation de conservation est donc équivalente à l'équation de conservation de l'air (VI.3).

$$\underset{(a)}{\frac{\partial q^b}{\partial t}} + \underset{(b)}{\frac{\partial q^b v}{\partial z}} = \underset{(c)}{-v\,\frac{q}{f}\,\varepsilon\,\frac{\partial}{\partial z}\left(\frac{f}{\varepsilon} \right)} \qquad (VI.5)$$

Condition à la limite :	en z = 0	$q^b(0,t) = 0$
Condition initiale :	en t = 0	$q^b(z,0) = 0$

Contrairement à l'équation de conservation de l'air, le terme (a) n'est pas nul. Les deux autres termes (b) et (c) ont la même signification que précédemment. On retrouve notamment le terme (c) équivalent au piégeage du gaz trace dans les bulles de la glace (P) nécessaire à la résolution de l'équation (VI.4).

Le domaine de validité est le même que celui de l'équation de conservation de l'air dans les bulles. Cette équation de conservation reste valide dans la glace (avec (c) = 0), et elle permet d'étendre le modèle aux couches de glace situées dans la zone d'advection.

II.5 Organisation et fonctionnement du modèle

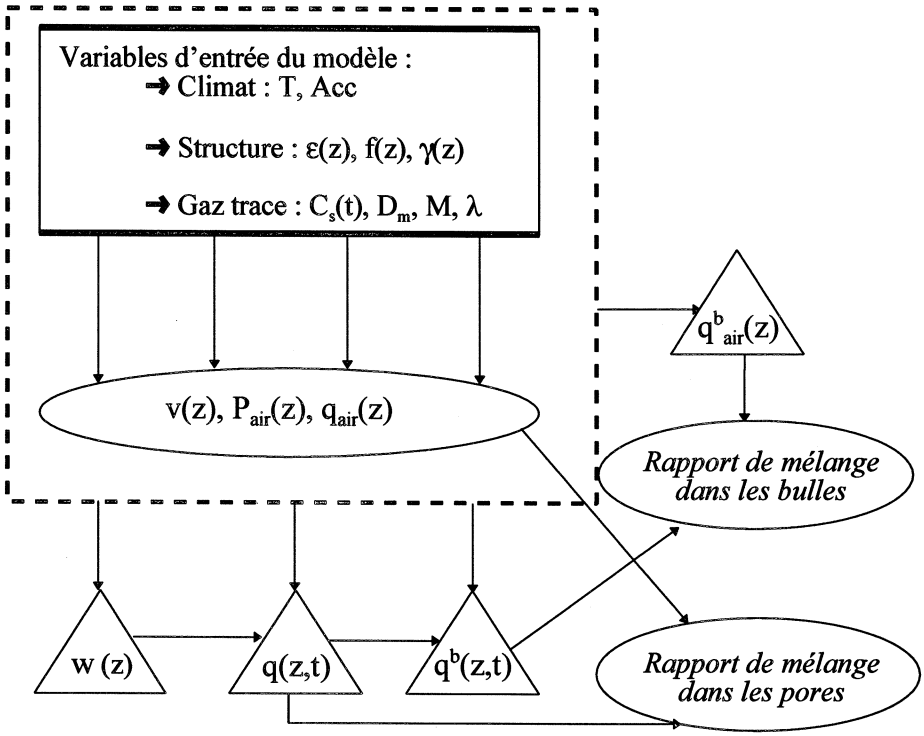


Figure VI.7 : *Diagramme montrant l'organisation interne des différents niveaux de calcul des variables du modèle : les variables d'entrées sont dans le rectangle, les variables calculées analytiquement sont dans les ellipses, et enfin les variables dans les triangles nécessitent la résolution numérique d'une des équations différentielles décrites au paragraphe précédent.*

➜ première étape : le modèle calcule analytiquement à partir des variables caractéristiques de la structure et du climat, les profils des paramètres stationnaires. Ces paramètres caractérisent la vitesse d'enfoncement des couches, la quantité d'air dans les pores ouverts et le piégeage progressif de l'air au fond du névé.

➜ seconde étape : le modèle calcule toujours des paramètres stationnaires, mais cette fois-ci la résolution numérique d'une équation différentielle du premier ordre (Fig.VI.7) est nécessaire. Les paramètres concernés sont la vitesse du "courant d'air" et la quantité de gaz dans les bulles (équations VI.2 et VI.3). Cette étape comme la précédente, est réalisée une fois pour toutes en début de modélisation.

➜ troisième étape : à partir de l'ensemble des profils des paramètres indépendant du temps calculé ci-dessus et des variables d'entrée, le modèle va résoudre numériquement les équations différentielles fonction de z et t permettant de calculer les quantités de gaz trace dans les pores (VI.4), et dans les bulles (VI.5).

➜ Enfin, le modèle calcule les variables de sorties : rapport de mélange dans les pores et les bulles, par un simple rapport de la quantité de gaz trace sur la quantité d'air.

La discrétisation et les méthodes de résolution numérique des différentes équations différentielles, régissant notre modèle, seront décrites dans l'annexe C.

Théoriquement, le modèle de transport des gaz est conçu pour calculer l'évolution des rapports de mélange du gaz trace étudié en fonction du temps et de la profondeur à partir d'un scénario atmosphérique imposé en surface. Cependant, le profil de coefficients de diffusion effectif D(z) (ou de tortuosité $\gamma(z)$), qui joue un rôle fondamental dans le transport des gaz, est très mal connu. Une utilisation correcte du modèle nécessite de contraindre suffisamment bien l'évolution du coefficient de diffusion effectif en fonction de la profondeur. C'est pourquoi, avant de présenter les résultats du modèle, nous allons nous intéresser aux moyens de contraindre D(z). Ceci va constituer l'objet de l'ensemble du paragraphe suivant où nous aborderons à la fois les problèmes liés au coefficient de diffusion moléculaire (D_m) et ceux associés à la "tortuosité" $\gamma(z)$. Les résultats du modèle et les différentes possibilités d'utilisation (test de sensibilité, reconstruction des coefficients de diffusion, reconstruction des scénarios atmosphériques...) seront ensuite présentés dans le paragraphe IV.

III. Etude des coefficients de diffusion effectifs dans le névé polaire : D_{eff}

III.1 Introduction :

Le profil des coefficients de diffusion effectifs en fonction de la porosité ouverte est le paramètre clef du modèle de transport dans le névé. C'est aussi le paramètre libre le plus difficile à évaluer avec précision. Nous avons fait l'hypothèse (cf § II.3.1) que les coefficients de diffusion effectifs pouvaient s'écrire comme le produit du coefficient d'interdiffusion moléculaire du gaz dans l'air par une fonction de la profondeur (ou de la porosité ouverte) caractéristique de la structure du névé ("la tortuosité"). Le problème de la détermination des coefficients de diffusion effectifs peut alors se décomposer en deux parties :

+ la mesure ou la modélisation du profil de "tortuosité" grâce à un gaz X.

+ la mesure ou la modélisation des rapports de coefficient d'interdiffusion moléculaire des autres gaz dans l'air par rapport à celui de X.

Une fois ces deux sous-problèmes résolus, on connaîtra alors, grâce à une simple multiplication, le profil de coefficient de diffusion effectif dans le névé de chacun des gaz traces étudiés. Ce profil sera caractéristique de la structure du névé et de la nature du gaz diffusant. Cette approche découplée, du problème, a déjà été employée par Schwander et al. (1988) sur le névé de Siple. Cependant, la partie du coefficient de diffusion fonction de la structure du névé pouvant être différente suivant les caractéristiques de formation du névé (densification, fermeture des pores), donc suivant la nature des sites étudiés (température, accumulation, gradient de température saisonnier, vent ...) nous avons mesuré le profil des coefficients de diffusion effectifs du névé de Vostok. Lors de la mise au point de ces mesures, nous avons pu effectuer des tests sur le site du Col du Dôme (profil partiel des coefficients de diffusion effectifs), et mesurer des rapports de coefficients d'interdiffusion moléculaire de trois gaz traces (CO_2, CH_4 et SF_6) dans l'azote.

D'autre part, il nous a semblé judicieux de faire le point sur les valeurs des rapports des coefficients

d'interdiffusion moléculaire devant être utilisés dans le modèle de transport des gaz dans le névé.

Remarques : Lorsque l'on parle de coefficient de diffusion effectif d'un gaz trace, on devrait plutôt parler de coefficient d'interdiffusion régulière dans le névé du mélange air-gaz (D_{eff}). De même, par facilité on utilisera le terme coefficient de diffusion moléculaire pour coefficient d'interdiffusion moléculaire du mélange air-gaz dans l'espace libre (D_{ij} ou D_m dans le § II.).
D'autre part, nous assimilerons, quand les données ou les mesures ne permettront pas de les distinguer, les coefficients de diffusion du gaz dans l'air et celui du gaz dans l'azote.

III.2 Coefficients de diffusion moléculaire : D_{ij} ou D_0

De nombreuses valeurs de coefficients de diffusion moléculaire dans un mélange binaire existent dans la littérature, notamment pour les gaz atmosphériques (Marrero et Mason 1972 ; Bzowsky et al. 1990). Les mesures expérimentales, pour les différents gaz, sont souvent dispersées suivant la méthode de mesure, le couple gazeux et les auteurs (jusqu'à ± 10 %). En outre, il n'existe aucune étude regroupant l'ensemble des gaz analysés dans le névé, dont le transport est suceptible d'être modélisé. Concernant la modélisation du transport, il faut connaitre les rapports des coefficients de diffusion moléculaire des différents gaz. En conséquence, il semble judicieux d'utiliser des valeurs de coefficients provenant d'une même méthode pour calculer ces rapports, et l'approche semi-empirique de Marrero et Mason (1972) ou de Bzowski et al. (1990) nous est apparue la plus adaptée.

D'un point de vue expérimental, compte-tenu de l'appareillage développé pour la mesure des profils de D_{eff}(cf § II.3), nous avons mesuré des coefficients de diffusion moléculaire de différents gaz traces dans l'azote.

III.2.1 Calcul de D_{ij} par la théorie cinétique des gaz et la paramétrisation de Bzowski et al.

Les coefficients de diffusion que nous avons utilisés proviennent des résultats obtenus grâce aux calculs effectués à partir du modèle et de la compilation de données de Bzowski et al. (1990). Ce modèle reprend l'équation classique issue de la théorie moléculaire de la diffusion (expression théorique du coefficient de diffusion de Chapman-Enskog), permettant de calculer les coefficients de diffusion dans un mélange binaire à partir de la connaissance des paramètres quantifiant les interactions entre molécules. Nous utiliserons l'approximation au premier ordre de l'équation donnant Dij. Compte-tenu des masses des molécules étudiées, cette approximation atteint au maximum 2 % pour nos divers couples de gaz (Marrero et Mason 1972).

L'expression du coefficient de diffusion (VI.6) est obtenue à partir de la résolution de l'équation de Boltzman suivant la procédure de Chapman-Enskog, dont les principes et les hypothèses sont repris dans l'article de Marrero et Mason (1972). L'expression au premier ordre s'écrit :

$$D_{ij} = \frac{3}{8}\left[\left(\frac{m_i + m_j}{m_i m_j}\right)\frac{kT}{\pi}\right]^{1/2}\frac{kT}{P}\frac{1}{\sigma_{ij}^2\,\Omega_{ij}^*(T_{ij}^*)} \qquad (VI.6)$$

Avec $T_{ij}^* = \dfrac{kT}{\epsilon_{ij}}$: *Température réduite.*

$\Omega_{ij}^* = \dfrac{\Omega_{ij}}{\pi\sigma_{ij}^2}$: *Intégrale de collision réduite.*

Avec
+ m_i : masse de la molécule i
+ Ω_{ij} : intégrale de collision pour la diffusion.
+ σ_{ij} : paramètre caractéristique du potentiel intermoléculaire (longueur), représentant la distance intermoléculaire pour une énergie potentielle nulle (section efficace dans le cas du modèle des sphères rigides).
+ ε_{ij} : paramètre caractéristique du potentiel intermoléculaire (énergie), représentant l'énergie d'attraction maximum entre les molécules.

L'intégrale de collision pour la diffusion (exprimée en unité d'aire) est une fonction de la température et de la nature des forces d'interaction moléculaire. Dans le cas particulier, de molécules modélisées par des sphères rigide, cette intégrale de collision est égale à la surface de collision directement calculée à partir des rayons des sphères représentant les molécules ($\pi\sigma_{ij}^2$). Dans le cas de modèles moléculaires plus réalistes, la valeur de l'intégrale de collision est calculée à partir de la forme de l'énergie potentielle de l'interaction entre les deux molécules. En général, pour les études de diffusions, le potentiel d'interaction intermoléculaire comporte seulement deux paramètres ε et σ (définis comme dans la légende de VI.6).

L'intégrale de collision réduite correspond à l'intégrale de collision normée par la valeur de cette intégrale dans le cas particulier précédent du modèle des sphères rigides. Cette écriture permet de représenter les valeurs de l'intégrale de collision sous une forme adimensionnelle : l'intégrale de collision réduite en fonction de la température réduite. Cette relation adimensionnelle permet d'utiliser des données provenant de différents couples gazeux afin de déterminer la relation empirique entre les variables réduites Ω_{ij}^* et T_{ij}^*. Ce travail a été effectué pour de nombreux gaz et mélanges par les études successives de (Najafi et al. 1983; Boushehri et al. 1987 ; Bzowski et al. 1990). Le principe de ces travaux (pour la partie concernant les coefficients de diffusion) consiste à déterminer les valeurs de l'intégrale de collision réduite pour la diffusion à partir d'une analyse théorique des mesures expérimentales de viscosité. La relation que nous avons utilisée, permettant de calculer Ω^* en fonction de T^*, est donnée dans Bzowski et al. (1990) ainsi que les paramètres caractéristiques du potentiel intermoléculaire fonction de la nature du couple gazeux étudié : σ_{ij} et ε_{ij}. Les valeurs de ces paramètres et les formules du calcul de l'intégrale de collision sont données dans l'annexe D.

Bzowski et al. (1990), grâce à une comparaison avec de nombreuses valeurs expérimentales, estiment la précision globale de ces valeurs calculées de D_{ij} à environ 5 %.

➜ Les progrès de l'analyse expérimentale de la composition de l'air du névé ou des bulles de la glace permettent de détecter de plus en plus de molécules gazeuses différentes ; pour modéliser le transport de ces molécules, il faut connaître les valeurs des coefficients de diffusion de ces espèces dans l'air. En attendant des mesures expérimentales fiables pour les couples de gaz non traités par Bzowski et al. (1990) (les CFC et CCl_4 dans N_2 et O_2 par exemple), il est possible d'utiliser le modèle simple des sphères rigides pour déterminer σ dans la relation VI.6 (avec $\Omega^*=1$).

Une approximation empirique de la valeur de σ sera calculée d'après les données du Chemical Engineering Handbook (C.E.H. : Perry et Chilton 1973) et la formule de Gilliland reliant la surface de collision aux volumes molaires moléculaires des deux gaz. Les détails des calculs, s'effectuant à partir des volumes molaires atomiques, seront donnés dans l'annexe D. Ces données permettent de calculer une valeur approchée du coefficient de diffusion pour une grande variété de couples gazeux pour lesquels il n'existe pas ou peu de données expérimentales.

➜ Les modèles précédents permettent de calculer les coefficient de diffusion pour des mélanges binaires. Il faut, à partir de ces résultats, estimer les coefficients des différents gaz traces dans l'air. Pour obtenir cette estimation, nous faisons l'hypothèse que l'air est constitué de 21.2 % d'oxygène et 78.8 % d'azote, et nous utilisons la loi de Blanc (1908) :

$$\frac{1}{D_{gaz/air}} = \frac{0.788}{D_{gaz/N_2}} + \frac{0.212}{D_{gaz/O_2}} \qquad (VI.7)$$

L'utilisation de cette approximation a été validée par la confrontation des résultats avec des mesures directes des coefficients de diffusion dans l'air (Marrero et Mason 1972). Nous n'avons pas pu utiliser, directement dans le modèle, les résultats des mesures des coefficients de diffusion dans l'air car la plage de température des mesures n'est pas adapté au névé. Cependant, nous avons vérifié à 253 K, que les différences entre les valeurs calculées suivant les données de Bzowski et al. (1990) (associées à la relation VI.7) et les mesures directes dans l'air compilées par Marrero et Mason (1972), étaient très faibles.

➜ Coefficients de diffusion des isotopes : rapport au coefficient de l'élément majoritaire.

Nous formulons l'hypothèse, pour le calcul du coefficient de diffusion, que la seule différence entre deux isotopes est leur différence de masse (potentiels moléculaires identiques). A une température et pression données le rapport entre deux isotopes s'écrit, d'après VI.6 :

$$\frac{D(M_1)}{D(M_2)} = \sqrt{\frac{M_2(M_1 + M_{air})}{M_1(M_2 + M_{air})}} \qquad (VI.8)$$

Avec M_{air} = 28.966g/mole.

Le coefficient de diffusion de l'isotope majoritaire est calculé avec la méthode classique décrite précédemment. La validité de l'hypothèse, faite pour l'expression VI.8, est très difficile à évaluer car il existe très peu de données expérimentales sur les coefficients de diffusion des isotopes. Dans l'optique de l'exploitation des mesures des rapports isotopiques dans l'air du névé ou de la glace d'espèces dont le rapport de mélange a évolué dans le temps, la mesure expérimentale des rapports des coefficients avec une incertitude inférieure à 1 % est pourtant indispensable (cf § IV.3).

Gaz	**Masse moléculaire (Kg/kmol)**	**Coefficients de diffusion (cm^2/s)**	**Rapport D_{gaz}/D_{CO_2}**
CO_2	44.01	0.1203	1
CH_4	16.043	0.1702	1.415
SF_6	146.056	0.0747	0.621
O_2	31.9988	0.1596	1.326
N_2	28.0135	0.1583	1.316
CO	28.01	0.1583	1.316
NO	30.0061	0.1583	1.316
N_2O	44.0129	0.1208	1.004
CFC-113	187.5	0.0595	0.495
CFC-12	121	0.0743	0.618
CCl_4	154	0.0648	0.5392

Isotope			
$^{14}N^{15}N$	29	0.1569	1.304
$^{16}O^{18}O$	34	0.1573	1.308
$^{13}CO_2$	45	0.1198	0.9956
$^{14}CO_2$	46	0.1193	0.9913
$^{13}CH_4$	17	0.1671	1.3889

Tableau VI.2 : *Récapitulatif des coefficients de diffusion dans un mélange gaz-air calculés avec VI.6 et VI.8 (et avec le C.E.H. : Perry et Chilton (1973) et l'annexe D pour les CFC et CCl_4) à 253 K et 1 atm. Rapport au coefficient de diffusion de CO_2 (valeurs utilisées par le modèle).*

+ Influence de la température et de la pression :

La dépendance en pression et température du coefficient de diffusion est issue de l'expression VI.6:

$$\frac{D(T_2,P_2)}{D(T_1,P_1)} = \left(\frac{T_2}{T_1}\right)^{3/2} \frac{\Omega^*(T_1^*)}{\Omega^*(T_2^*)} \frac{P_1}{P_2} \qquad (VI.9)$$

Le coefficient de diffusion varie comme l'inverse de la pression et proportionnellement à la température à une puissance variable suivant la nature du couple gazeux (effet de l'intégrale de collision).

Schwander et al. (1988) proposait 1.85 pour l'exposant de la température, quel que soit le couple gazeux étudié. Avec une expression similaire à (VI.9) et une forme différente de l'intégrale de collision, nous avons calculé (Trudinger et al. 1997) que l'exposant pouvait varier en fonction du gaz étudié entre 1.8 et 1.95 dans nos conditions expérimentales. Cependant, une telle variation de l'exposant de température engendre très peu de différence sur les coefficients de diffusion (< 1%), compte-tenu de la plage de température couverte par les différents sites.

III.2.2 Mesures des coefficients de diffusion moléculaire dans un mélange binaire

Le principe de la mesure est identique à celui décrit pour la mesure avec des échantillons de névé (chapitre III.3) : un flux de gaz porteur N_2 balaye le tube, puis on injecte un pulse de gaz soluté en entrée du tube et on mesure l'étalement du pic en sortie. A partir de la forme du pic de sortie et du temps de rétention, on calcule le coefficient de diffusion.

a) Rappels théoriques :

De nombreuses études théoriques sur les phénomènes de dispersion par diffusion d'un soluté dans l'écoulement d'un fluide porteur ont été réalisées à la fin des années 50 (Levenspiel et Smith 1957 ; Aris 1956). Les principaux résultats de ces études théoriques appliqués à la mesure des coefficients de diffusion (Giddings et Seager 1960 ; Bohemen et Purnell 1961 ; Grushka et Maynard 1972) ont été repris dans l'étude de Marrero et Mason (1972). Nous allons donner ici les principales étapes permettant d'arriver à l'équation reliant le coefficient de diffusion à l'étalement du pic en sortie du tube.

L'équation de conservation d'un soluté (avec x : fraction molaire du soluté), lors de l'écoulement d'un mélange gaz porteur-soluté à une vitesse u(r) dans un tube de rayon r_0 s'écrit:

$$D_{ij}\left[\frac{\partial^2 x}{\partial z^2} + \frac{1}{r}\frac{\partial}{\partial r}\left(r\frac{\partial x}{\partial r}\right)\right] - u(r)\frac{\partial x}{\partial z} - \frac{\partial x}{\partial t} = 0 \qquad (VI.10)$$

Cette équation de conservation prend en compte les flux de diffusion (radiaux et longitudinaux), et le flux de transport dû à l'entraînement du soluté lors de l'écoulement du gaz porteur à la vitesse u. La

température, la pression et le coefficient de diffusion sont considérés comme constants en fonction de z, r et t.

Dans le cas d'un écoulement laminaire avec un profil parabolique de la vitesse u(r) dans la section ($u(r)=2u[1-(r/r_0)^2]$), et d'un pulse initial sous forme de Dirac, la fraction molaire moyenne dans une section du tube, solution de (VI.10), est donnée par :

$$\bar{x}(z,t) = \frac{N}{2\pi r_0^2 n}\sqrt{\pi D_{eff} t}\,\exp\left[\frac{-(z-\bar{u}t)^2}{4D_{eff}t}\right] \qquad (VI.11)$$

$$et \qquad D_{eff} = D_{ij} + \frac{r_0^2\bar{u}^2}{48D_{ij}} \qquad (VI.11')$$

Avec D_{eff} : coefficient de diffusion effectif.
u : vitesse moyenne des molécules du gaz porteur.
r_0 : rayon du tube.
N : nombre de molécules de soluté injectées à t=0 et z=0.
n : densité totale des molécules.

Le coefficient de diffusion effectif D_{eff} (cf VI.11') se décompose en deux termes :

+ D_{ij} qui rend compte de la dispersion du pulse causée par la diffusion suivant l'axe du tube. C'est le coefficient que nous essayons de mesurer.

+ Le second terme est connu sous le nom de coefficient de diffusion de Taylor qui quantifie la dispersion liée au profil parabolique des vitesses dans une section du tube (effet de frottement) modifiée par les effets de diffusion radiaux.

Il est alors possible d'obtenir l'équation du pic en sortie du tube (équation VI.11 avec z = L), qui correspond théoriquement au pic détecté.

Il est possible de faire apparaître dans cette équation le nombre adimensionnel D_{eff}/uL. Ce nombre est l'inverse du nombre de Peclet et il augmente avec l'asymétrie de la courbe obtenue en sortie du tube (z =L). Ce nombre est un bon estimateur de l'asymétrie et le pic de sortie pourra être considéré approximativement comme une gaussienne si D_{eff}/uL est petit (< 0.01) (Levenspiel et Smith 1957). Si cette condition est respectée l'écart-type réduit de la gaussienne obtenue en sortie s'écrit :

$$\left(\frac{\sigma}{t_{ret}}\right)^2 = 2\,\frac{D_{eff}}{uL} = \frac{2D_{ij}}{uL} + \frac{r_0^2 u}{24D_{ij}L} \qquad (VI.12)$$

Avec t_{ret} : temps de rétention dans la colonne.

L'équation (VI.12) relie alors directement le coefficient de diffusion (D_{ij}) aux mesures expérimentales de l'étalement du pic (σ) et du temps de rétention.

Remarque: Lors de nos mesures avec des échantillons de névé, D_{eff} /uL sera largement supérieur à 0.01 (la taille L de l'échantillon, correspondant à la longueur de la colonne, devient petite) et il ne sera plus possible d'utiliser les formules analytiques simples (VI.12) proposées dans la littérature pour le calcul de D_{eff}.

➜ Une autre approche, s'appuyant sur des considérations chromatographiques, permet d'arriver à des résultats similaires. Les bases de cette approche sont données par les travaux de Van Deemter et al. (1956) sur les problèmes d'élargissement des pics en CPG lié en particulier aux phénomènes de diffusion lors du passage des gaz dans les colonnes de séparation. En s'appuyant sur la théorie des plateaux et en la confrontant à la théorie de la colonne continue dans laquelle sont introduits les phénomènes de diffusion et de transfert de masse, Van Deemter et al. (1956) proposent une relation décrivant l'étalement d'un pic en CPG en fonction de la vitesse du gaz porteur, des paramètres morphologiques de la colonne et des interactions entre les phases mobiles et stationnaires :

$$H\,u = 2D_{eff} + 2E\,u + C\,u^2 \qquad (VI.13)$$

$$Avec \quad D_{eff} = \gamma D_{ij}$$

Avec
H : hauteur équivalente à un plateau théorique.
u : vitesse linéaire moyenne de la phase mobile (gaz porteur) dans la colonne.
γ : tortuosité précédemment définie.
Eu :diffusion tourbillonnaire dans les canaux ("Eddy diffusion"), fonction des coefficients de remplissage et de la géométrie de la colonne.
C : coefficient lié au transfert de masse entre la phase stationnaire (colonne) et la phase mobile (gaz porteur).

H se calcule à partir du nombre de plateaux théoriques (n) et de la longueur de la colonne (L). En supposant que les pics obtenus en sortie sont des courbes de Gauss d'écart type (σ), le nombre de plateaux théoriques (n) s'écrit :

$$n = \left(\frac{t_{ret}}{\sigma}\right)^2$$

$$d'où \quad H = \frac{L}{n} = L\left(\frac{\sigma}{t_{ret}}\right)^2 \qquad (VI.14)$$

La relation (VI.12) est bien une forme simplifiée de l'équation de Van Deemter et al. (II.13) dans le cas d'une colonne non remplie ($\gamma = 1$ et B = 0), et le terme C de transfert avec la phase fixe correspond aux

frottements contre les parois (à la dispersion du pulse causée par le profil parabolique des vitesses dans une section du tube). La hauteur équivalente à un plateau théorique peut alors s'écrire :

$$H = \frac{L}{n} = \frac{2D_{ij}}{u} + \frac{r_0^2 u}{24 D_{ij}} \qquad (VI.15)$$

➜ En conclusion, les relations (II.15) ou (II.12) permettent de calculer directement la valeur du coefficient de diffusion pour chaque vitesse à condition de connaître avec précision les caractéristiques géométriques de la colonne utilisée (r_0 et L).

Dans notre cas nous ne connaissons pas avec une précision suffisante les paramètres géométriques de notre colonne. La première étape de notre travail consistera à calculer le rayon r_0 et la longueur L de notre colonne à partir de nos résultats expérimentaux concernant un gaz dont le coefficient de diffusion a été établi par des études précédentes avec une faible incertitude (CO_2 dans notre cas). Ensuite, en réutilisant ces valeurs de r_0 et L, on pourra déterminer les coefficients de diffusion de deux autres gaz (CH_4 et SF_6) dans l'azote. Les valeurs obtenues seront évidemment relatives à la valeur de $D(N_2/CO_2)$ utilisée pour caler r_0 et L.

Le montage expérimental et le mode opératoire sont identiques à ceux décrits pour les mesures sur les échantillons de névé (voir §III.3).

b) Calcul de r_0 et L à partir de $D(N_2/CO_2)$:

Nous effectuons des séries de mesures en fonction de la vitesse u du gaz porteur, et nous traçons l'évolution de Hu.

$$Hu = \frac{Lu}{n} = 2D + \frac{r_0^2}{24D} u^2 \qquad (VI.16)$$

Dans le cas d'un pic de forme gaussienne, l'écart-type (σ) et la largeur à mi-hauteur (ω) sont reliés directement par : $\omega = 2\,(2\ln 2)^{1/2}\,\sigma$

Le nombre de plateaux théoriques (n) peut donc être directement déterminé à partir de deux mesures directes sur la courbe du pic de sortie : la position du sommet par rapport à l'injection (t_{ret}) et la largeur à mi-hauteur du pic (ω) :

$$n = 5.545\left(\frac{t_{ret}^2}{\omega^2}\right)$$

➜ ω et t_{ret} sont donc obtenus à partir de la forme du pic de sortie ; mais il faut aussi tenir compte de la non idéalité du dirac d'entrée. En effet, lors de l'injection, le pulse initial a déjà une certaine largeur et les tubes hors colonne participent aussi à l'étalement du pic avant le passage dans la colonne de mesure. Pour s'affranchir de ces problèmes, on considère que le pulse initial n'est pas un dirac idéal, mais une gaussienne caractérisée par sa largeur à mi-hauteur (ω_1) et un temps de rétention t_1. Le signal de sortie est donc la convolution de deux signaux gaussiens et, dans ce cas, la résultante est une Gaussienne caractérisée par :

$$t_2 = t_1 + t_{colonne} \quad et \quad \omega_2^2 = \omega_1^2 + \omega_{colonne}^2$$

H corrigé (H_{cor}) peut alors s'écrire :

$$H_{cor} = \frac{L}{5.545} \frac{\omega_2^2 - \omega_1^1}{(t_2 - t_1)^2} \qquad (VI.17)$$

Avec ω_2 : largeur totale du pic à mi-hauteur en sortie de colonne.
t_2 : temps de rétention total ($t_1 + t_{ret}$) du pic.

Expérimentalement, t_1 et ω_1 sont obtenus par mesure directe sur la forme du pic avant injection dans la colonne. Ce pic est enregistré lorsqu'il passe dans la branche de référence du détecteur (cf Fig.VI.8).

➜ Le débit volumique d'un gaz reste très difficile à mesurer à la sortie de la colonne lorsque l'on opère à très faible débit. La vitesse u du gaz porteur sera donc calculée à partir du temps de rétention et de la longueur de la colonne :

$$u = \frac{L}{(t_2 - t_1)} \qquad (VI.18)$$

L'équation (VI.16) peut alors se mettre sous la forme :

$$H_{cor} u = \frac{L^2}{5.545} \frac{\omega_2^2 - \omega_1^2}{(t_2 - t_1)^3} \approx 2D \quad si\ u \ll \sqrt{48}\frac{D}{r_0} \qquad (VI.19)$$

Pour u, suffisamment petit pour que le terme en u^2 soit négligeable, la valeur obtenue est constante et correspond à 2 D. Dans ces conditions, le terme fonction de r_0, correspondant à la dispersion radiale, devient négligeable. Le paramètre géométrique restant à déterminer est la longueur L de la colonne. L'équation (VI.19) nous permet de calculer la longueur L de notre colonne à partir d'une valeur de D connue. La condition sur u est cependant très contraignante, u devant être très inférieur à environ 11cm/s dans nos conditions expérimentales. D'autre part, il est très difficile de travailler à des vitesses du gaz porteur inférieures à 0.5 cm/s avec notre montage expérimental, l'étalement du pic devient trop important et le pic

dissymétrique résultant ne peut plus être défini approximativement par une gaussienne. Nous utiliserons donc l'équation complète issue de (VI.16) et (VI.17) permettant de calculer L en fonction du pic de sortie à une vitesse donnée, de D et de r_0 :

$$L = (t_2 - t_1)\sqrt{\frac{2D}{\dfrac{\omega_2^2 - \omega_1^2}{5.545(t_2 - t_1)} - \dfrac{r_0^2}{24D}}} \qquad (VI.20)$$

Nous prenons pour le calcul des paramètres géométriques de la colonne L et r_0 $D(N_2/CO_2) = 0.1597$ cm^2/s. Cette valeur est calculée à T = 295 K et P = 1 atm (conditions expérimentales) par la méthode décrite dans III.2.1.

Ensuite, nous avons calé la valeur de r_0 pour que L tende vers une valeur constante pour les faibles vitesses de gaz porteur.

Une série de mesures a été réalisée sur un tube long en cuivre (longueur ~ 870cm et de rayon intérieur ~ 0.1 cm) à une température de 295 K et à la pression atmosphérique. La température est celle de la pièce climatisée, et elle a pu fluctuer dans une plage de l'ordre de 3°C.

D'autre part, une série de tests a été effectuée sur un tube plus court pour achever de mettre au point la mesure sur des échantillons de névé. Malheureusement, la température de ces tests, effectués 5 mois après les mesures précédentes, n'a pas été relevée. Nous présenterons néanmoins les quelques résultats obtenus avec ce tube court en inox (longueur ~ 260cm et de rayon intérieur ~0.15cm) et nous considérerons la température de mesure comme égale à 295K. Les mesures avec deux colonnes, devraient permettre de comprendre les effets de la géométrie des colonnes sur la détermination du coefficient de diffusion, et éventuellement d'optimiser les caractéristiques des colonnes pour les mesures futures.

+ résultats avec le tube cuivre long :

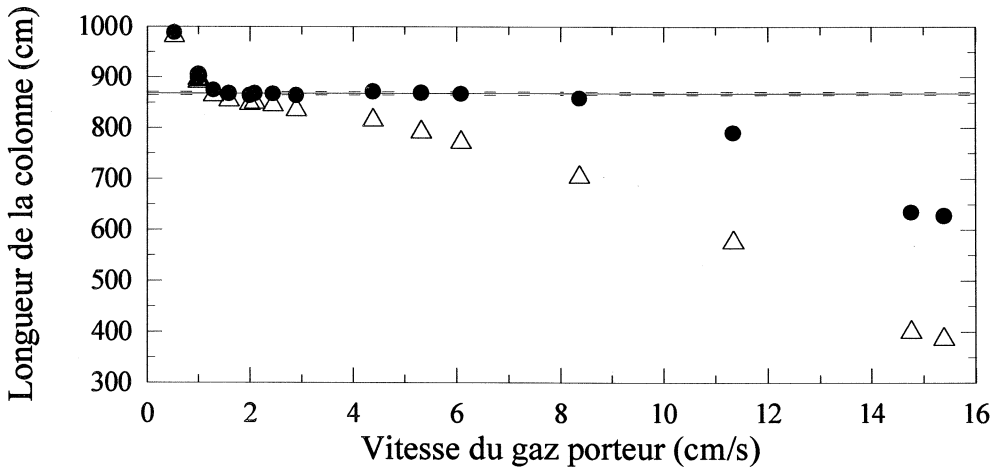


Figure VI.8 : *Variation de la valeur de L calculée suivant (●) (VI.20) et (△) (VI.19) pour r_0 = 0.09 cm en fonction de la vitesse du gaz porteur dans le tube cuivre long.* longueurs

Sur la figure VI.8, sont portées les valeurs de L calculées avec l'équation exacte (VI.20) et les valeurs de L approximées suivant (VI.19). On s'aperçoit effectivement que l'approximation (VI.19) n'est pas valable dans notre domaine de vitesse du gaz porteur, même si l'écart entre les résultats donnés par VI.19 et VI.20 diminue, puis s'annule pour les faibles valeurs de u ($u < 1$). D'autre part, les valeurs de L décroissent pour des vitesses supérieures à 6cm/s ; cet effet peut être du à des problèmes de flux non laminaires à l'intérieur du tube ou au niveau des connections. Ce signal décroissant aux fortes vitesses peut aussi être lié au principe du détecteur à conductibilité thermique. En effet, l'équilibre thermique lors du passage du pulse n'est pas instantané et crée un temps de réponse non négligeable (Amouroux et al. 1978). Le groupe de mesures effectuées aux faibles vitesses ($u < 1.0$ cm/s) donne des valeurs de L très élevées, mais on ne retrouve pas ce problème avec le tube court. Ces mesures ayant toutes été réalisées le même jour, la mauvaise régulation de la température de la pièce peut-être une explication possible à ces écarts.

Dans le domaine où l'équation (VI.20) est valide (valeurs de L constantes), 9 points pour des vitesses comprises entre 1cm/s et 6 cm/s on a :

$$< L > = 868 \pm 3 \text{ cm} \qquad \text{et} \qquad < r_0 > = 0.09 \pm 0.005 \text{ cm}$$

Ces valeurs sont cohérentes avec les mesures grossières effectuées directement sur le tube, et nous les utiliserons pour les calculs de $D(N_2/CH_4)$ et $D(N_2/SF_6)$.

+ résultats avec le tube inox court :

Nous avons effectué les mêmes mesures expérimentales que précédemment avec un tube inox de longueur plus faible, mais de rayon r_0 plus gros. Compte-tenu des résultats précédents, nous avons restreint le domaine des vitesses tel que $1 \text{ cm/s} < u < 2.5$ cm/s.

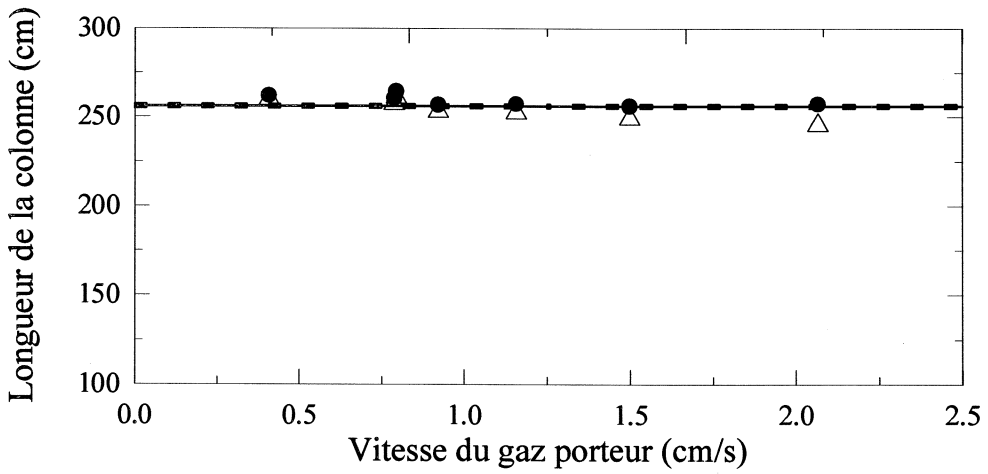


Figure VI.9 : *Variation de la valeur de L calculée suivant (●) (VI.20) et (△) (VI.19) pour r_0 = 0.15 cm en fonction de la vitesse du gaz porteur dans le tube inox court.*

On retrouve les même variations de L avec u. Comme la plage de vitesses a été réduite nous observons une plus faible différence entre les valeurs approximées et les calculs exacts. Dans le domaine où les valeurs de L restent constantes, 4 points entre 1 cm/s et 2 cm/s, on détermine les valeurs de L et r_0 :

$$\langle L \rangle = 256.7 \pm 0.6 \text{ cm} \qquad \text{et} \qquad \langle r_0 \rangle = 0.15 \pm 0.01 \text{ cm}$$

Cette fois aussi les valeurs restent cohérentes avec les valeurs évaluées grossièrement. Nous avons aussi effectué quelques mesures de $D(N_2/CH_4)$ et $D(N_2/SF_6)$ avec ce tube court en utilisant les paramètres géométriques précédents. Les résultats des mesures de coefficient de diffusion ne doivent pas dépendre théoriquement de la géométrie du tube utilisé (tant que l'hypothèse d'une forme gaussienne des pics de sortie reste valable).

c) Mesures des coefficients de diffusion $D(N_2/CH_4)$ et $D(N_2/SF_6)$:

A partir de l'équation (VI.16) et de la forme corrigée de H (VI.17), on peut montrer que D est la racine d'une équation du second degré, et on a :

$$D = \frac{u}{4}\left(H_{corr} \pm \sqrt{H_{corr}^2 - \frac{r_0^2}{3}}\right) \qquad (VI.21)$$

H_{corr} et u sont définis dans le paragraphe précédent et calculés respectivement à partir de (VI.17) et (VI.18).

Pour les faibles valeurs de la vitesse du gaz porteur ($u < u_{crit}$), la racine positive doit être utilisée. u_{crit} correspond à la vitesse pour laquelle les deux racines sont égales :

$$u_{crit} = \sqrt{48}\frac{D}{r_0}$$

Avec le tube long, $u_{crit} \sim 17$ cm/s avec CH_4 et 7.5 cm/s avec SF_6.

Avec le tube court, $u_{crit} \sim 10.3$ cm/s avec CH_4 et 4.5 cm/s avec SF_6.

En prenant en compte ces résultats, nous avons effectué l'ensemble des mesures à des vitesses inférieures à u_{crit}, et donc utilisé la racine positive de (VI.21) pour tous les calculs de D.

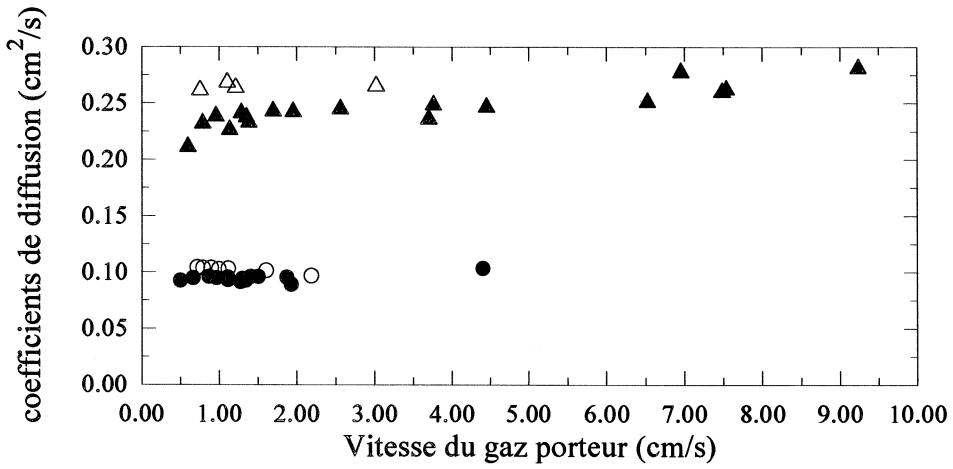


Figure VI.10 : *Résultats des mesures des coefficients de diffusion (▲ △)D(N_2/CH_4) et (● ○)D(N_2/SF_6) en fonction de la vitesse du gaz porteur avec les deux tubes: (▲●) tube long et (△○) tube court.*

Théoriquement, la valeur du coefficient de diffusion ne dépend pas de la vitesse du gaz porteur. Pratiquement, on observe les mêmes limites pour les fortes vitesses que celles discutées lors de la détermination de L. Pour les mesures à très faibles vitesses, le coefficient de diffusion semble diminuer ; mais nous n'avons pas pu confirmer cette tendance, les mesures devenant critiques à effectuer (temps de rétention supérieur à 1/2 heure et étalement très important du pic). Pour ces faibles valeurs de u, le pic devient tellement asymétrique qu'il ne peut plus être assimilé à un gaussienne. Par conséquent, les formules précédentes deviennent caduques et les mesures ne sont plus exploitables par la méthode précédemment décrite.

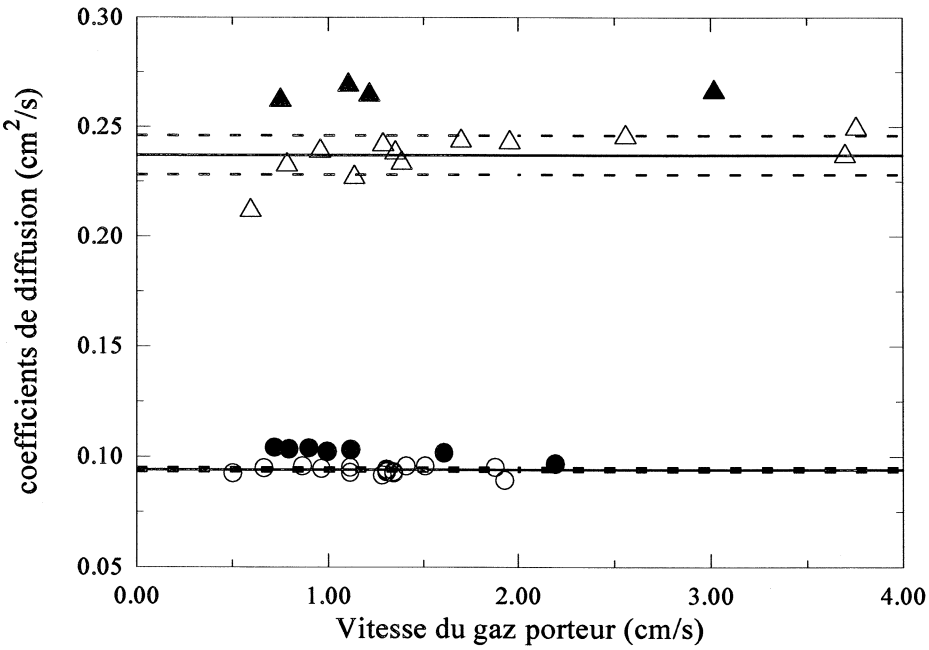


Figure VI.11 : *Valeurs des coefficients de diffusion utilisées pour le calcul de la valeur moyenne (0.5 cm/s < u < 4 cm/s).* (légende identique à Fig.VI.11)

On calcule séparément, pour chacun des tubes, les coefficients de diffusion moyens et l'écart-type des mesures pour SF_6 et CH_4 dans N_2, en prenant en compte les points aux faibles vitesses pour lesquels la valeur de D ne présente pas de variations systématiques avec u (Fig.VI.11). Les résultats (cf Tab.VI.3) sont à comparer aux valeurs calculées suivant la méthode décrite dans § III.2.1.

	SF_6 (cm^2/s)	CH_4 (cm^2/s)
tube long	**0.094 ± 0.002** **1% avec 15 pts**	**0.237 ± 0.018** **3.8 % avec 11 pts**
tube court	0.102 ± 0.004 1.9 % avec 7 pts	0.266 ± 0.004 1.1% avec 4 pts
Bzowski	**0.0987**	**0.2234**

Tableau VI.3 : *Résultats des mesures expérimentales des coefficients de diffusion de SF_6 et CH_4 dans N_2.*

➜ La comparaison de nos mesures avec les deux tubes montre que l'on obtient systématiquement des valeurs plus élevées (environ 10 %) avec le tube court. L'incertitude majeure sur l'utilisation de ces tests avec tube court concernait la température de réalisation des mesures. Le résultat final montre effectivement que les tests avec tube court ont sans aucun doute été réalisés à une température supérieure. La température jouant à la fois sur la détermination de L, puis sur celle du coefficient de diffusion, une différence de quelques degrés suffit à expliquer les valeurs plus élevées. Compte-tenu de ce problème de température, l'exploitation de ces mesures ne sera pas poussée plus avant. Il faut tout de même noter que le fait de travailler avec un tube court ne semble pas être un handicap au niveau de la dispersion des mesures.

➜ Les valeurs des incertitudes (± 2σ) donnent une idée de la reproductibilité de notre mesure de coefficient de diffusion ; on trouve des valeurs d'écart-type légèrement inférieures si on effectue plusieurs mesures successives à une même vitesse : $\sigma = 0.0012$ équivalent à 1.2 % pour 5 mesures sur SF_6 à 1.3cm/s.

Globalement, les reproductibilités des mesures par méthode chromatographique sont de l'ordre de 1 à 2 % (Marrero et Mason 1972 ; Amouroux et al. 1978), on obtient donc une reproductibilité de nos résultats très intéressante compte-tenu du fait que le montage et le mode opératoire n'ont pas été optimisés pour la mesure de coefficients de diffusion dans une colonne vide. Dans cette optique, de nombreuses améliorations peuvent être apportées, notamment sur la régulation de la température du tube et sur la quantité de soluté injectée. Il faut aussi relever que les mesures avec SF_6 semblent moins dispersées, ceci pouvant être du à la meilleure définition du pic (plus grande intensité) liée à une différence de conductibilité thermique avec l'azote plus importante que pour CH_4.

➜ Par comparaison directe de nos résultats avec les valeurs calculées suivant la méthode de Bzowski et al. (1990), nous observons une différence de l'ordre de 5 %.

En plus de proposer une méthode de calcul des coefficients de diffusion, Bzowski et al. (1990)

comparent les résultats obtenus avec une compilation de valeurs expérimentales. Dans la plage de température de nos mesures, les valeurs expérimentales des études précédentes s'écartent jusqu'à 8 % de la valeur calculée pour le CH_4, et 9 % pour le SF_6.

d) Conclusion :

Globalement, nos mesures de coefficients de diffusion sont dans la plage de variation des mesures expérimentales précédentes, et nous avons une reproductibilité de l'ordre de 1 %.

Les mesures des coefficients de diffusion sont des mesures délicates et les méthodes "dynamiques" (avec un déplacement global des molécules) ne sont certainement pas les plus appropriées pour avoir une valeur absolue du coefficient. Cependant, dans le cas de nos études de transport des gaz, notre méthode avec gaz porteur est plus proche des effets diffusionnels que l'on veut modéliser qu'une méthode de mesure statique ; on peut donc espérer que les valeurs de coefficients de diffusion à utiliser dans le modèle seront proches de nos mesures expérimentales. D'autre part, il serait intéressant d'obtenir les divers coefficients de diffusion (gaz atmosphériques dans l'azote) avec la même méthode de mesure, afin de réduire l'incertitude sur les rapports des différents coefficients.

Notre montage expérimental peut facilement être amélioré pour effectuer ce type de mesure, notamment la colonne pourrait être calibrée (mesure de L et r_0) séparément et plus précisément et les raccords optimisés (pas de changement de rayon). Il suffirait ensuite de travailler avec une température de la colonne régulée et des débits très faibles pour réduire sensiblement la dispersion de nos mesures. Ces mesures expérimentales de coefficients de diffusion prendront toute leur importance pour déterminer le rapport des coefficients entre deux isotopes (cf § III.5). En reprenant la même méthode chromatographique, les mesures de rapport des coefficients de diffusion entre deux isotopes nécessiteraient de remplacer le détecteur par un spectromètre de masse capable de différencier les différents isotopes en sortie de la colonne.

III.3 Détermination expérimentale des coefficients de diffusions effectifs : D_{eff}

III.3.1 Principes de la mesure de D_{eff}

Nous avons repris le principe de la mesure des coefficients de diffusion effectifs développé par Schwander et al. (1988) sur le névé de Siple. Cette méthode est une extension de celle classiquement utilisée pour mesurer des coefficients de diffusion moléculaire de couples gazeux : la méthode chromatographique en phase gazeuse avec colonne vide (cette méthode et la théorie qui lui est associée ont été détaillées dans § III.2.2).

➜ La principale différence expérimentale se situe au niveau de la colonne où le tube vide est remplacé par un cylindre de névé. Comme pour les expériences précédentes, le principe de la mesure consiste à extraire la valeur du coefficient de diffusion effectif à partir de la forme du pic (position du maximum et largeur à mi-hauteur) résultant du passage d'un Dirac à travers l'échantillon de névé.

➜ Cependant, un traitement analytique des données identique à celui décrit pour les mesures des coefficients de diffusion moléculaire (§ III.2.2) n'est pas possible dans nos conditions particulières

d'expérimentation. En effet, pour être représentatif du névé ainsi que pour limiter les effets de bords, il faut travailler avec des échantillons ayant un rayon suffisamment important (environ 4 cm). De plus, la longueur de ces échantillons ne dépasse pas 5cm. Avec une telle colonne, les pics de sortie ne sont plus assimilables à des Gaussiennes et les équations (VI.12 et VI.14) ne sont plus valides. Non seulement les pics sont visuellement très dissymétriques, mais en prenant comme indicateur de la dissymétrie le critère de Levenspiel et Smith (1957) ($D_{eff}/uL < 0.01$ cf § III.2.2) nous trouvons $D_{eff}/uL > 0.1$. Avec de telles valeurs, le sommet du pic en sortie de l'échantillon arrive 2 à 3 fois plus vite que la prévision faite à partir de la vitesse du gaz dans les pores (cas où l'approximation par une Gaussienne est valable).

Le traitement analytique n'étant pas possible, nous avons utilisé une méthode numérique de simulation de la mesure expérimentale pour analyser les résultats. Notre traitement numérique des mesures expérimentales est similaire à celui décrit par Schwander et al. (1988).

En partant de la définition du coefficient de diffusion suivant la première loi de Fick, et de la description de notre expérience de diffusion dans un fluide en mouvement, on peut écrire le flux des molécules de soluté dans les pores ouverts à travers une section de l'échantillon de névé. Dans le cas d'un problème unidimensionnel, on a :

$$J(z,t) = -D_{eff}\frac{\partial c}{\partial z} + cu$$

Avec u : vitesse linéaire moyenne à l'intérieur de l'échantillon.
c (z, t) : concentration du gaz soluté.

En considérant la vitesse et le coefficient de diffusion effectif comme constants à l'intérieur de l'échantillon, l'équation de conservation de notre soluté dans un repère fixe (Eulérien) s'écrit alors :

$$\frac{\partial c}{\partial t} + \frac{\partial J}{\partial z} = \frac{\partial c}{\partial t} - D_{eff}\frac{\partial c^2}{\partial z^2} + u\frac{\partial c}{\partial z} = 0 \qquad (VI.22)$$

Condition initiale : en t = 0 c (z, 0) = 0

Conditions aux limites : en z = 0 $c(0, t) = c_i(t)$
en z = ∞ $\partial c(\infty, t) / \partial z = 0$

Pour pallier à l'absence de condition à la surface libre de sortie de l'échantillon, nous modélisons un milieu 10 fois plus long et nous récupérons la forme du pic en z = L. $c_i(t)$ correspond à l'équation du pic imposé à l'entré de l'échantillon. Idéalement, $c_i(t)$ est un dirac, mais pratiquement nous imposerons une fonction dont la forme dépend de l'effet des volumes morts et des tubes hors échantillon. Ceci nous permet de prendre en compte les effets extérieurs à l'échantillon pouvant perturber la mesure (cf § III.3.3).

La discrétisation et la méthode de résolution de cette équation de diffusion se trouvent dans l'annexeC.

Cette équation a été résolue avec le même schéma implicite que celui utilisé pour la résolution de l'équation de transport du gaz trace dans les pores du névé (§ II.4.2).

La réponse modélisée en sortie de l'échantillon dépend de la forme du pic imposé en entrée $c_i(t)$, du coefficient de diffusion D_{eff} et de la vitesse u du gaz porteur. La forme du pic en entrée est donnée par des mesures expérimentales effectuées sans échantillon (cf III.3.3). A partir de la forme du pic expérimental obtenue en sortie, nous optimisons les valeurs de u et D_{eff} dans le modèle pour que la forme du pic modélisé soit la plus proche possible de celle du pic mesuré. Nous obtenons alors la valeur de D_{eff} de notre échantillon en fonction de la vitesse u.

➜ Les travaux de Van Deemter et al. (1956) sur les colonnes chromatographiques ont montré que l'étalement d'un pic après son passage dans une colonne remplie était du à deux effets principaux : la diffusion effective longitudinale du soluté dans le gaz porteur et la résistance au transfert de matière (échange entre la phase mobile et la phase fixe). Ces deux effets se retrouvent dans la relation VI.13. La diffusion effective longitudinale se décompose en diffusion moléculaire modifiée par la tortuosité des canaux, et diffusion tourbillonnaire (termes γD_{ij} et E de l'équation VI.13).

$$D = \gamma D_{ij} + Eu$$

En reprenant l'équation générale du pic en sortie de colonne proposée par Van Deemter et en attribuant tous les effets d'étalement du pic à un coefficient de diffusion fictif D(u), on peut écrire explicitement ce coefficient de diffusion (au lieu de la hauteur du plateau théorique : équation VI.13), comme la somme de trois termes :

$$D(u) = \gamma D_{ij} + Eu + Cu^2 \qquad (VI.23)$$

Dans le modèle permettant de caler la valeur de D(u), les effets de transferts de matière ne sont pas dissociés des effets diffusionnels. L'échantillon de névé peut tout à fait s'assimiler à une colonne chromatographique remplie. La relation (VI.23) peut donc s'appliquer aux variations des valeurs de D(u) mesurées en fonction de la vitesse linéaire moyenne dans les pores (u). Le terme de tortuosité est fonction du rapport entre la distance effectivement parcourue à travers l'échantillon et la longueur de l'échantillon. Ce terme de tortuosité reflète les effets de la structure sur la diffusion effective mesurée. La diffusion tourbillonnaire Eu (Eddy diffusion) rend compte des effets de "brassage" des molécules dans les tourbillons lorsque la vitesse augmente et que l'écoulement du mélange gazeux devient turbulent à l'intérieur des porosités. Dans le cas du névé, le terme de transfert de matière, entre la phase mobile et le matériau fixe, serait lié aux échanges entre le mélange gazeux en mouvement et les poches de gaz immobiles présentes dans les canaux en cul-de-sac (Schwander et al. 1988).

L'objectif est d'extrapoler la valeur de D à vitesse nulle, pour avoir la valeur du coefficient de diffusion effectif, qui est uniquement fonction du coefficient de diffusion moléculaire et de la structure du névé. Nous effectuons alors plusieurs mesures à différents débits en prenant soin de travailler avec les plus faibles valeurs de débit. Malheureusement, lorsque la porosité de nos échantillons diminue, la vitesse à l'intérieur des pores augmente et nous empêche de négliger systématiquement l'effet de u.

➜ Une fois extrapolées à vitesse nulle, il reste à corriger les mesures des effets de la pression et de la température. Pour cela, les résultats seront exprimés directement sous la forme D_{eff}/D_{ij} ("tortuosité") en fonction de la porosité ouverte du névé. Les valeurs de D_{ij}, nécessaires à ce calcul, sont calculées, en fonction de la température et pression de la mesure, à l'aide des résultats du § III.2.

III.3.2 Montage et mode opératoire

a) Montage expérimental :

Nous avons réalisé un montage expérimental permettant d'appliquer les principes de mesures développés précédemment. Toute la partie technique est directement dérivée des installations utilisées pour les mesures en CPG : détecteur à conductivité thermique, vanne d'injection à volumes calibrés, tuyauterie inox classique 1/8', vannes de commutation...

Le montage est centré sur le détecteur qui mesure des différences de conductivité thermique entre le gaz porteur et le gaz injecté. Ce détecteur à conductibilité thermique ou catharomètre (10-952 W2X Gow-Mac) permet de travailler avec de nombreux gaz, il est peu onéreux et très fiable.

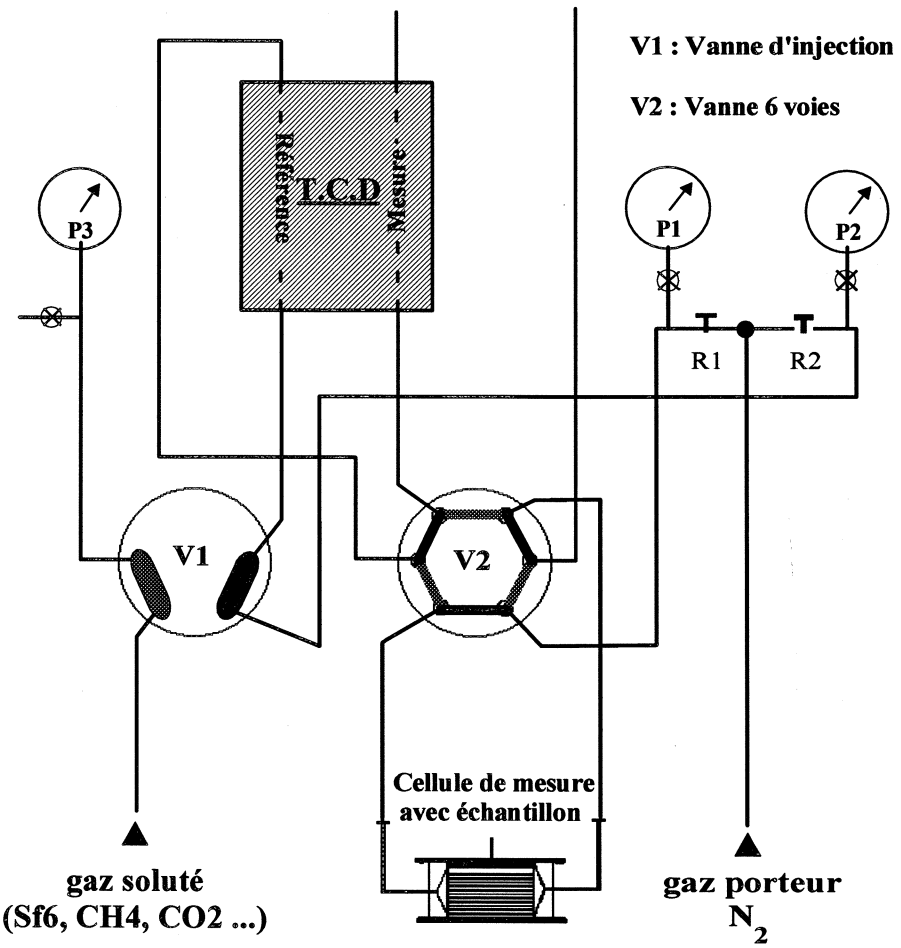


Figure VI.12 : *Représentation schématique du montage utilisé pour la mesure des coefficients de diffusion effectifs dans le névé.*

La vanne de commutation à 6 voies (V2) gouverne la circulation du gaz porteur N_2 à travers la tuyauterie (inox 1/8'). Elle possède deux positions :

➜ **Position Hors Service (traits pleins).** Cette position permet au gaz vecteur de continuer à balayer les filaments du détecteur avec un débit régulé par R2, tout en laissant la possibilité d'intervenir sur la cellule de mesure. C'est dans cette position, après ouverture de la vanne à pointeau (R1), qu'est effectuée la purge de l'air présent dans les pores du névé et les volumes morts de la cellule, après un changement d'échantillon. C'est aussi en position HS qu'il possible de réaliser des mesures de perméabilité à l'aide du capteur de pression P1 (barocel), et de la régulation du débit par la vanne R1.

➜ **Position Mesure (traits grisés).** Cette position dirige le gaz vecteur successivement sur la branche de référence du détecteur, puis sur l'échantillon de névé, et enfin sur la branche de mesure. Dans cette position, après stabilisation de l'écoulement de l'azote, il est possible avec la vanne d'injection (V1) d'envoyer un pulse de gaz soluté dans le gaz vecteur. Il existe différents volumes sur cette vanne V1, et la pression de gaz soluté à l'intérieur de ce volume (donc la quantité) est mesurée grâce au manomètre P2. Le passage dans la branche de référence du détecteur permet d'enregistrer la forme du pic de soluté injecté.

Le système d'acquisition est un système commercial développé pour la CPG (Borwin). Une fois l'acquisition des pics effectuée, le traitement et l'optimisation par le modèle de D_{eff} s'effectue à l'aide de programmes en Turbo Pascal et Fortran 77 développés pour notre application.

b) cellule de mesure :

A la différence des études classiques de chromatographie, nous avons à la place de la colonne un échantillon de névé. Il faut donc un système pour le maintenir et faire circuler le mélange gazeux à travers celui-ci. Nous avons donc conçu une cellule, basée sur le principe de celle utilisée par Schwander et al. (1988).

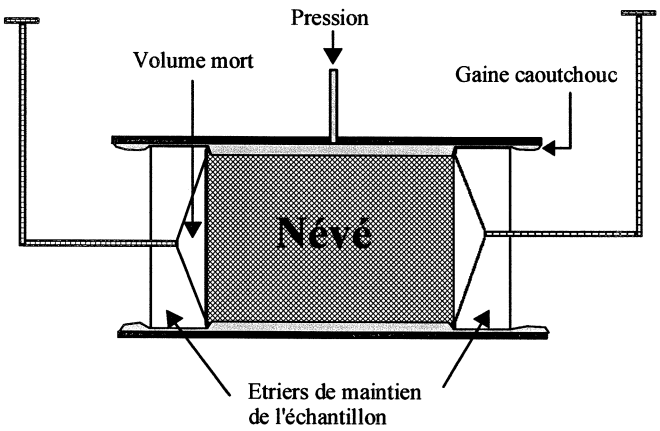


Figure VI.13 : *Cellule de mesure construite pour maintenir l'échantillon de névé.*

L'étanchéité est assurée par la gaine en caoutchouc naturel que l'on gonfle jusqu'à environ 2 bars. La pression statique à l'intérieur de la gaine ne descend jamais en dessous de 1.5 bars lors des mesures. Un

contrôle de la taille des échantillons après les mesures permet de dire que même pour les échantillons les moins denses, il n'y a pas de diminution significative du volume liée à cette mise sous pression. Le défaut principal de cette cellule est l'introduction dans notre circuit d'importants volumes morts au niveau des étriers de fixation de l'échantillon dont il faudra corriger les effets sur nos mesures (cf correction des volumes morts § III.3.3).

Ensuite, la cellule est raccordée au montage expérimental et plongée dans un bain d'alcool thermostaté (T= -30 ±0.5°c). La valeur de la température du bain et de la pression atmosphérique sont relevées pendant la manipulation afin de pouvoir corriger les mesures.

A Vostok, nous avons effectué les mesures sur le terrain pour éviter tous problèmes d'évolution de la structure de l'échantillon lors du transport. La température lors de la mesure était maintenue voisine de -10°C (± 0.5°C), et la valeur relative de la pression atmosphérique était mesurée.

c) Mode opératoire :

① Veille :

En veille, le circuit est balayé par un flux d'azote. La température du corps du catharomètre est maintenue constante à 60°c (temps de stabilisation de la ligne de base très long ~24h en cas de changement), par contre l'intensité des filaments est mise à zéro.

② Montage de l'échantillon :

L'échantillon est mesuré et pesé avant d'être mis dans la cellule (Fig.VI.13). Une mesure de la porosité ouverte est aussi effectuée sur la plupart des échantillons. Puis, la gaine en caoutchouc est gonflée à 2 bars (moins pour les échantillons peu denses). La cellule est alors connectée au montage. En fin de manipulation, la taille et le poids des échantillons sont contrôlés.

③ Purge et stabilisation de ligne de base :

Une première purge (1/2 heure avec un débit de 50 ml/mn) du circuit et de la cellule, après le montage de l'échantillon, est effectuée pour éliminer au maximum l'oxygène qui pourrait déteriorer les filaments (oxydation lors de la chauffe). La tension d'alimentation est alors progressivement augmentée jusqu'à la valeur maximum de l'intensité tolérée par les filaments de 120 mA.

Le débit du gaz porteur est réglé à la valeur désirée à l'aide d'une vanne milimite et d'un débitmètre.

Une nouvelle purge est effectuée en contrôlant l'évolution de la ligne de base.

④ Injection :

Une fois la ligne de base stabilisée, on injecte le pulse de gaz dans l'azote grâce à la vanne d'injection V1. Cette vanne contient plusieurs volumes, et nous avons travaillé avec le plus gros (~2 ml) et une pression d'environ 2 bars. Ces conditions permettent d'avoir une intensité de pic en sortie satisfaisante (en travaillant avec SF_6 ou CH_4). Par contre le pic d'injection sature la branche de référence du détecteur avant de passer dans l'échantillon.

⑤ Purge avant une nouvelle injection.

Cette séquence est répétée 6fois par échantillon pour 6 débits de gaz porteurs différents (5, 10, 15, 20, 25 et 30 ml/min). Pour les mesures avec deux ou trois gaz, le mode opératoire est répété pour chacun des gaz.

III.3.3 Mesures des paramètres expérimentaux et calcul de D_{eff}

a) Correction liée aux volumes morts - forme du pic d'entré du modèle :

Comme le montrent les figures VI.12 et VI.13, le mélange binaire ne passe pas uniquement à travers l'échantillon de névé. Il faut corriger la mesure de l'étalement du pic dû à la traversée des tubes et surtout des deux volumes morts situés de part et d'autre de l'échantillon. Ces volumes morts sont la faiblesse intrinsèque de notre montage expérimental. Le détecteur fonctionne avec des entrées de 1/16 alors qu'il faut travailler avec des échantillons ayant le plus gros diamètre possible pour être représentatifs du névé. Cette incompatibilité pratique, nous oblige à corriger nos mesures à posteriori. Cette correction se fait en remplaçant le dirac idéal que nous imposons en entrée du modèle par un pic dont la forme a été produite par l'action de nos volumes morts sur un dirac. Cette correction fait l'hypothèse que les convolutions successives du dirac initial avec les volumes morts et l'échantillon sont commutatives.

Pour obtenir la forme des pics imposés en entrée du modèle (cf Fig.VI.14), nous avons réalisé des expériences où la cellule est utilisée sans échantillon, mais avec les étriers responsables des volumes morts. Pour chaque valeur de débit utilisé pour les mesures sur échantillon, nous effectuons une mesure à vide.

Les pics obtenus sans échantillon présentent des caractéristiques (sommets et largeur à mi-hauteur) qui évoluent linéairement avec l'inverse du débit. Cette particularité nous permet de modifier légèrement les formes du pic d'entrée lorsque nous avons du travailler sur les échantillons avec des débits différents.

La figure VI.14 présente un exemple de la forme des pics obtenus en entrée et sortie de l'échantillon ou du modèle.

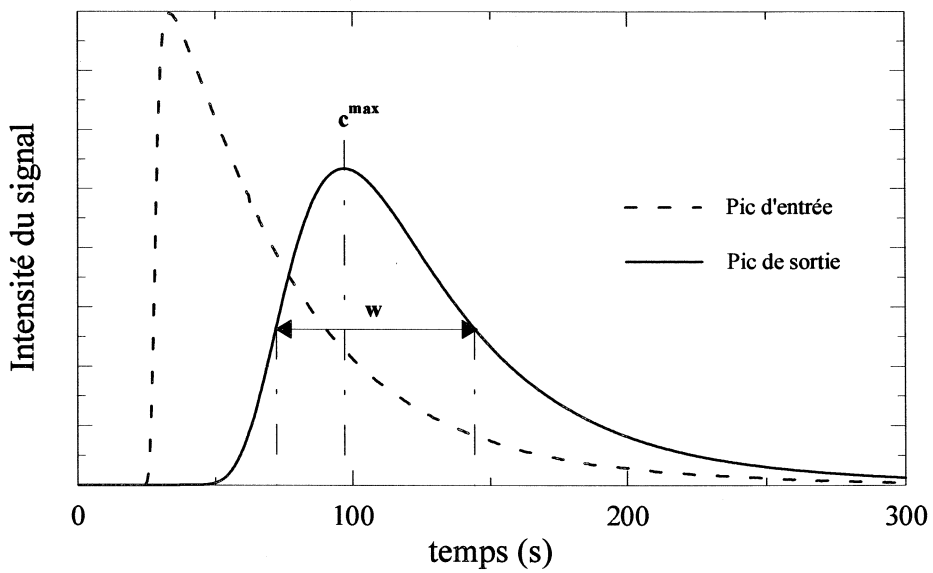


Figure VI.14 : *Exemple de la forme des pics obtenus après passage d'un dirac dans les volumes morts (pic en entrée du modèle) et après passage de ce pic à travers l'échantillon (pic de sortie du modèle). Mesure des paramètres caractéristique du pic de sortie : la position du sommet (c^{max}) et la largeur à mi-hauteur (w).*

b) Vitesse du gaz à l'intérieur des porosités :

La vitesse moyenne linéaire du gaz porteur à l'intérieur des porosités (u) se mesure directement à partir d'une mesure du débit, de la section de l'échantillon (πr^2) et de la porosité ouverte (f) :

$$u = \frac{débit}{\pi r^2 f(z)}$$

La valeur de u ainsi obtenue n'est qu'une estimation de la vitesse réelle à l'intérieur des porosités. Pour le modèle, nous considérons que la vitesse à l'intérieur des porosités est un paramètre libre à caler et nous la faisons varier dans une gamme de ±20% autour de la valeur moyenne calculée à partir de la mesure du débit.

Remarque : Il n'est pas possible de mesurer la vitesse à partir de la position du sommet du pic de sortie, car le pic obtenu étant très dissymétrique la position du sommet ne correspond plus au temps de rétention (comme c'était le cas pour les mesures avec la colonne vide).

c) Caractéristiques morphologiques du pic de sortie et optimisation de Deff :

La méthode la plus rigoureuse pour optimiser nos paramètres libres du modèle D_{eff} et u est d'effectuer la comparaison entre chacun des points constituant les pics mesurés et modélisés. C'est à dire de minimiser un indice des moindres carrés sur l'ensemble de nos données :

$$I = \sum (c(t_i)_{mesure} - c(t_i)_{modèle})^2$$

Cela n'a pas pu être réalisé car il n'a pas été possible de calibrer précisément la quantité de gaz injectée de manière à travailler avec les mêmes surfaces de pic pour les mesures à vide et les mesures avec échantillons. L'optimisation a donc été effectuée à partir de la minimisation d'un moindre carré sur deux paramètres : la position du sommet (c^{max}) et la largeur à mi-hauteur (w) (cf Fig.VI.14).

$$I = (c^{max}_{mesure} - c^{max}_{modèle})^2 + (\omega_{mesure} - \omega_{modèle})^2$$

Pratiquement, sur la zone de vitesse possible précédemment définie, nous avons calé pour chacune des valeurs de u la meilleure valeur de D_{eff} (minimisation de I). Il existe alors un couple de valeur u_{eff} D solution de notre optimisation pour laquelle I est minimum. Parfois, l'optimisation ne permet pas de trouver une solution satisfaisante (I reste élevée). Si la forme du pic modélisé reste très différente de celle du pic expérimental, le point de mesure est rejeté. Pour les échantillons conservant au moins quatre points de mesure (sur 6), on effectue une régression linéaire sur les valeurs, et l'ordonnée à l'origine correspond à la valeur de D_{eff} recherchée. L'incertitude sur la pente de la régression linéaire et sur la valeur extrapolée à l'origine (σ) est calculée suivant la méthode de Student.

III.3.4 Mesures des coefficients de diffusion effectifs : névé du Col du dôme.

Nous avons réalisé une première campagne de mesure sur des échantillons provenant de la carotte du Col du dôme (Alpes Françaises). Les carottes provenant de ce forage (juin 94) situé sous le Mont Blanc à 4200 m d'altitude (accumulation très variable entre 1.5 m et 3 m d'eau par an et température moyenne annuelle -11°c) ont été ramenées et stockées à -25°c pendant plusieurs mois avant d'être utilisées pour la mesure des coefficients de diffusion effectifs.

Le premier objectif de ces mesures était la mise au point du protocole expérimental en laboratoire, en vue d'une application aux mesures sur le terrain (Vostok). Ces expériences préliminaires ont servi principalement à tester notre montage expérimental, à déterminer la plage de débits et de porosité dans lesquelles il était possible de travailler.

Nous avons effectué des mesures sur 10 échantillons avec N_2 comme gaz porteur et SF_6 comme soluté. SF_6 a été choisi comme gaz de mesure car c'est lui qui présente la plus grande différence de conductibilité thermique avec l'azote. Cette caractéristique permet d'avoir un signal en sortie du catharomètre plus intense, et donc une meilleure définition de la forme du pic. Cependant, sur 5 échantillons, nous avons contrôlé les mesures avec un autre gaz : CO_2. La densité et la porosité de chaque échantillon ont été mesurées par J.M.Barnola, la plage des porosités mesurées s'étale entre 0.4 et 0.06.Les mesures ont été effectuées avec l'échantillon dans un bain à alcool thermostaté à -30° C.

Les courbes des résultats bruts de D en fonction de la vitesse du gaz porteur dans les pores, et la droite de régression ayant permis de calculer $D_{eff} = D(u = 0)$ sont données dans l'annexe E. La figure VI.15 comporte l'ensemble des résultats obtenus sur le névé du col du Dôme.

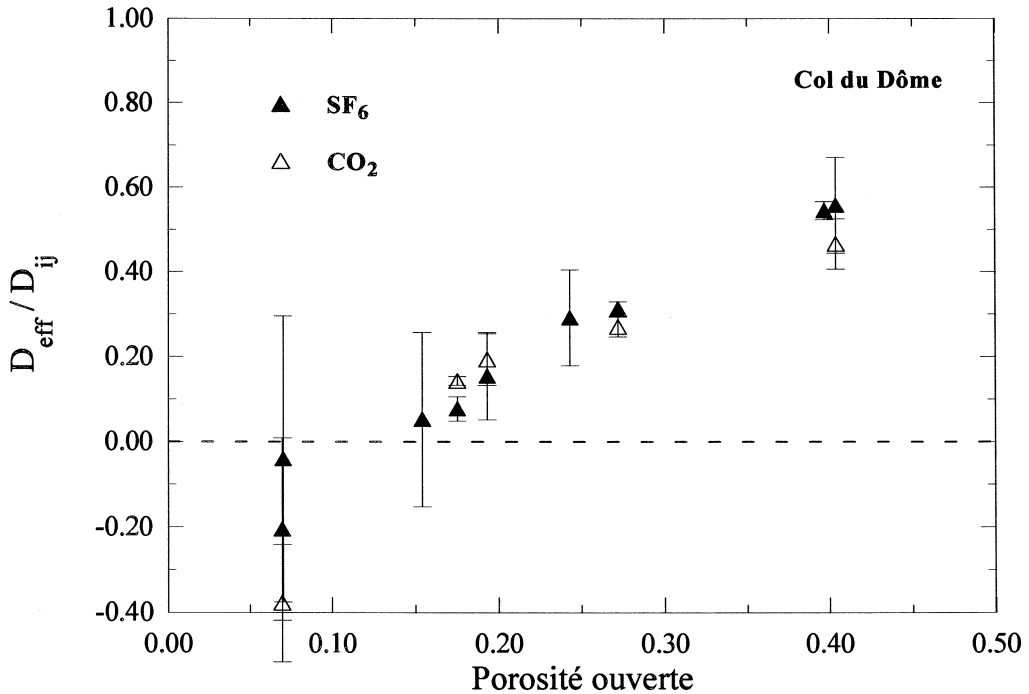


Figure VI.15 : *Profil des rapports D_{eff}/D_{ij} caractéristique de la structure du névé ("tortuosité").*

Mesures réalisées avec CO_2(△) et SF_6 (▲). Incertitude (± 2 σ)

Ces mesures n'ont pas été réalisées dans le but de fournir le profil de tortuosité du névé du col du dôme, mais pour mettre au point la technique de mesure. Ceci explique l'incertitude importante sur certains résultats et les "trous" de mesure dans le profil proposé.

Malgré un effort particulier pour tester la méthode aux faibles porosités, il n'a pas été possible de travailler avec les échantillons de porosité ouverte inférieure à 0.1. Les extrapolations des mesures à vitesse nulle (cf annexe E) donne pour ces échantillons des valeurs négatives de D_{eff}. Compte-tenu de ces résultats inexploitables, nous n'avons pas pu mettre en évidence des différences entre les échantillons de même densité mais ayant des porosités ouvertes différentes. Par contre, le fait de travailler avec des vitesses plus faibles que celles de Schwander et al. (1988) permet de mesurer les coefficients de diffusion jusqu'à des porosités de 0.15 (et sans doute jusqu'à 0.1), sans avoir recours à une extrapolation à l'aide de polynômes du second degré. La technique dynamique de mesures utilisée montre ces limites, qui correspondents malheureusement à la zone du névé contenant la plus grande partie de l'information concernant les gaz (cf § IV.).

Aucune différence significative n'apparaît entre les mesures réalisées avec SF_6 et CO_2. Ce résultat, comme ceux obtenus précédemment par Schwander et al. (1988) sur O_2 et CO_2, confirme bien l'hypothèse d'une "tortuosité" (D_{eff}/D_{ij}) indépendante de la nature du gaz.

III.3.5 Mesures des coefficients de diffusion effectifs : névé de Vostok

La campagne de mesures sur les échantillons du névé de Vostok s'est effectuée sur le terrain pendant l'hiver 1995-96. Les échantillons proviennent du forage Bh7 (250 m de profondeur), les caractéristiques générales du site sont résumées dans le tableau VI.1 (température moyenne annuelle de -55.5 et accumulation de 2.2 g/cm^2/an), et les résultats sur l'évolution de la structure du névé en fonction de la densité sont inclus dans le chapitre II.

Après extraction de la carotte, les échantillons ont été tournés aux dimensions exigées par la cellule de mesure (f et L < 5cm), emballés dans des gaines plastiques et stockés dans une cave à la température moyenne annuelle du site. Les échantillons ont été alors utilisés dans les deux jours. Nous avons mesuré la densité et la porosité ouverte (J.M. Barnola) sur chacun des échantillons cylindriques avant de les utiliser pour la mesure de D_{eff}. De plus, un échantillon contigu a été systématiquement prélevé pour les prises d'images réalisées pour les études sur l'évolution de la structure.

Après avoir mesuré D_{eff}, la densité des échantillons a été contrôlée, et certains cylindres utilisés pour les études de structure. Tous les échantillons ont été ramenés en France, où ils sont stockés à -25°c pour d'éventuels contrôles sur l'évolution de la structure ou de D_{eff}.

Pour cette campagne de mesures sur le terrain, il a fallu modifier le mode opératoire et notamment le système d'acquisition afin de pouvoir manipuler à -10°c dans le local de mesure. Le bain d'alcool a été enfoui dans un ancien trou de forage et recouvert de neige, la température, bien que constante (± 1°c) pendant la durée des mesures, a évolué entre - 30°c et - 20 °c sur la durée du séjour. La température et la pression ont été mesurés pour chaque échantillon, et leurs effets sur les coefficients de diffusion ont été corrigés suivant les relations du § VI.2.1.

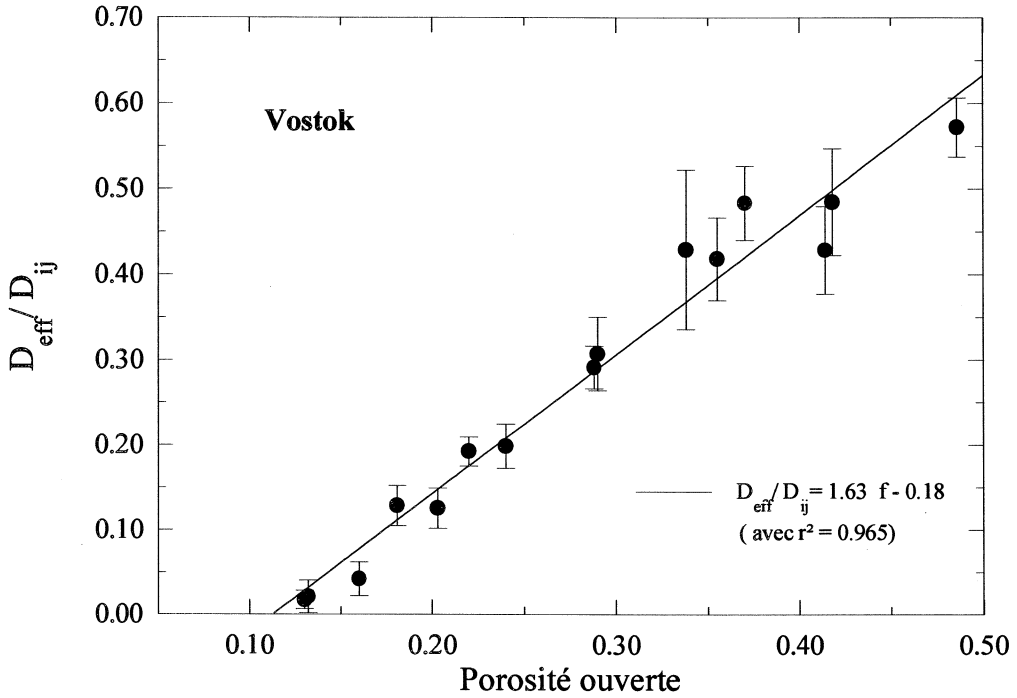


Figure VI.16 : *Profils des rapports D_{eff}/D_{ij} caractéristique de la structure du névé ("tortuosité"). Mesures réalisées avec SF_6 (●). Incertitude (± 2 σ).*

Le profil obtenu, compte-tenu des corrections importantes, intrinsèques à la méthode expérimentale (cf § III.3.3 et Fig.VI.14), est tout à fait acceptable. La dispersion des résultats est similaire à celle des mesures effectuées à Siple par Schwander et al. (1988). Une régression linéaire a été réalisée à partir de l'ensemble des points de mesures, l'équation de D_{eff}/D_{ij} en fonction de la porosité ouverte est donnée sur la figure VI.16.

Le premier objectif de ces mesures était de caractériser une éventuelle différence suivant les sites, du coefficient de diffusion effectif. Nous avons donc porté sur un même graphe (Fig.VI.17), l'ensemble des profils expérimentaux de (D_{eff}/D_{ij}) pour 3 sites aux caractéristiques climatiques totalement différentes :

+ Vostok, un site antarctique très froid (-57°C) et à très faible accumulation (2.2g/cm^2/an)

+ Col du Dôme, un site alpin très "chaud" (-11°C) où les épisodes de fonte estivale des couches de surface ne peuvent être négligés, et l'accumulation est très importante (150 à 300 g/cm^2/an).

+ Siple, un site Antarctique "moyen" avec une température de -24 °C et une accumulation de 50 g/cm^2/an. Les mesures sur le névé de Siple ont été réalisées par Schwander et al. (1988) avec deux gaz CO_2 et O_2.

Les rapports D_{eff}/D_{ij} sont calculés avec des valeurs du coefficient de diffusion moléculaire corrigées des effets de la pression et de la température.

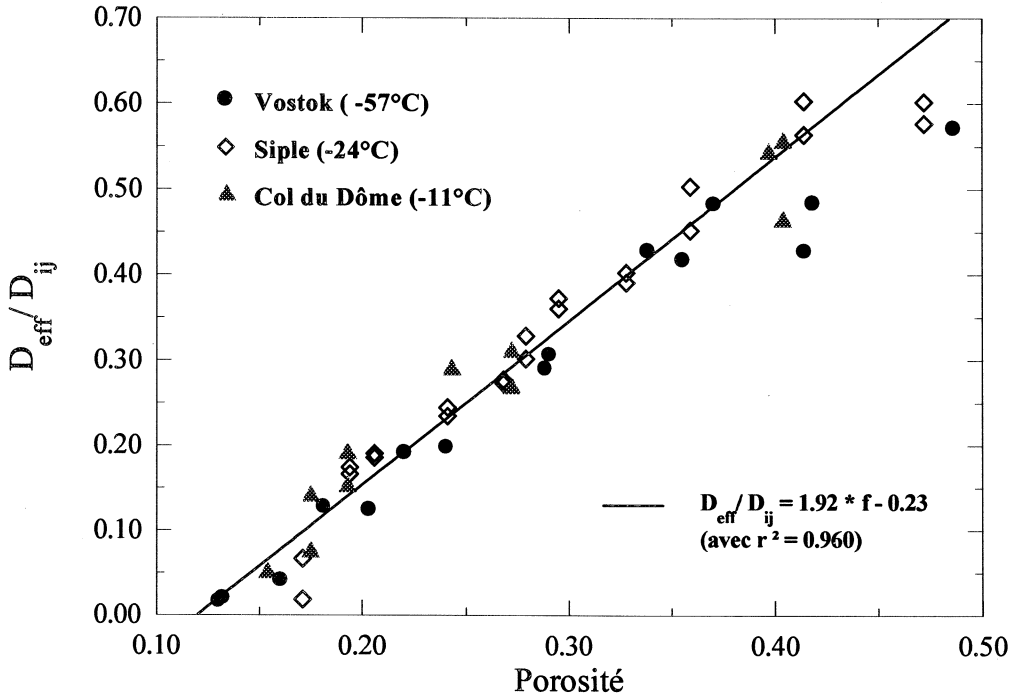


Figure VI.17 : *Comparaison des profils de (D_{eff}/D_{ij}) en fonction de la porosité pour différents sites : (●) Vostok (SF_6), (▲) Col du Dôme (SF_6 et CO_2) et (◇) Siple (Schwander* et al. *1988) (O_2 et CO_2).*

La conclusion, évidente à la vue de la figure ci-dessus, est que les profils expérimentaux de "tortuosité" en fonction de la porosité ne montrent pas de différences significatives en fonction des sites. Les rapports (D_{eff}/D_{ij}), pour des porosités inférieures à 0.4, augmentent linéairement avec la porosité. Dans cette plage de porosité, nous avons déterminé la régression linéaire à partir de l'ensemble des valeurs des 3 sites (cf Fig.VI.17). Au dessus de 0.4, les valeurs de (D_{eff}/D_{ij}) semblent s'écarter de la doite de régression, et amorcer une stabilisation. Pour les faibles porositées, la mesure devient critique car le gonflage de la cellule (cf mode opératoire § III.3.2) peut déformer les échantillons et augmenter artificiellement la densité. Ce biais peut expliquer la stabilisation observée sur les quelques mesures réalisées dans cette zone.

Lors des chapitres précédents, grâce aux données de structure, et notamment des surfaces spécifiques grain-pore (cf Fig.V.17 et chapitre II), nous avons mis en avant, à une porosité donnée, des différences de dispersion de la phase poreuse et de la taille des pores en fonction des caractéristiques climatiques des sites (température). D'après ces résultats, à une porosité donnée les sites froids ont des pores significativement moins nombreux et plus gros que les sites chauds. Ces variations de la structures du réseau poreux ne sont visiblement pas répercutées sur les coefficients de diffusion effectifs.

La combinaison de ces observations tendrait à montrer que les coefficients de diffusion effectifs dans le névé ne dépendent pas (ou très peu) de la structure du réseau poreux, mais uniquement de la valeur de la porosité. Ce résultat est sans doute lié à la taille importante des pores dans le névé (~ 10^{-4} m) au regard du libre parcours moyen des molécules (~10^{-8} m). Les molécules "ne voient pas" le changement du réseau poreux associé à une échelle bien supérieure, il n'y pas de différence au niveau des chocs avec les parois (ceux-ci restent toujours négligeables). Cette différence de 4 ordres de grandeur entre l'échelle caractéristique des phénomènes de diffusion moléculaire et celle de la structure du réseau poreux peut expliquer que le transport des molécules par diffusion s'effectue de façon similaire quel que soit le site étudié.

III.4 Utilisation du modèle de transport des gaz pour déterminer D_{eff}

A ce stade de la modélisation, le modèle de transport des gaz dans le névé comporte deux profils de paramètres "libres" (ou fortement spéculatifs) : D_{eff} en fonction de la profondeur et le scénario atmosphérique (c_s) imposé en surface en fonction du temps. Une fois ces paramètres contraints (expérimentalement ou grâce aux résultats d'autres modélisations), le modèle permettra de reconstruire l'évolution des concentrations en gaz trace en fonction de la profondeur dans le névé. Ce schéma est la description de l'utilisation classique du modèle (utilisation dans le sens direct).

A l'inverse, il est possible de partir des mesures dans le névé en fonction de la profondeur pour contraindre l'un des deux profils de paramètres libres du modèle. Le principe de cette utilisation du modèle dans le sens inverse consiste à optimiser un des deux profils de paramètres libres (l'autre étant considéré comme contraints) pour que la sortie du modèle représente le mieux possible les mesures expérimentales (cf Fig.VI.18). L'optimisation du scénario atmosphérique est à priori le profil de paramètres libres que l'on veut reconstruire avec notre modèle de transport (cf exemple de reconstruction par méthode inverse du scénario atmosphérique de CH_4 dans le § IV.5).

Cependant, dans le cas particulier du CO_2, les variations atmosphériques sont connues sur une période suffisamment longue pour couvrir l'ensemble des variations mesurées à l'intérieur des névés de Vostok et De08. Connaissant le scénario atmosphérique, il possible d'optimiser l'autre profil de parmètres libres (les coefficients de diffusion effectifs) afin de reproduire au mieux les valeurs mesurées dans le névé (cf Fig.VI.28). Le profil de D_{eff} ainsi reconstruit, si tous les phénomènes de transport des gaz dans le névé ont été décrits correctement dans le modèle, doit être représentatif uniquement des phénomènes de diffusion moléculaire modifiés par les effets de la structure (tortuosité).

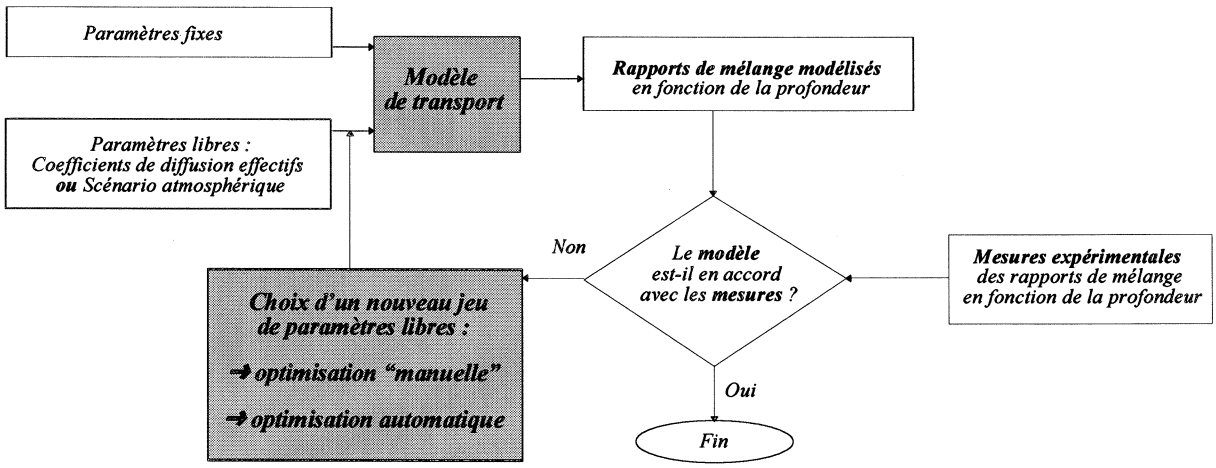


Figure VI.18 : *Schéma de principe d'utilisation du modèle pour la reconstruction par méthode inverse d'un jeu de paramètres.Deux étapes fondamentales : la modélisation du transport et le choix du jeu de paramètres libres.*

III.4.1 Principes des reconstructions par méthode inverse

Les reconstruction par méthode inverse nécessitent en plus du modèle direct une étape fondamentale de choix du nouveau jeu de paramètres libres (cf Fig.VI.18). Cette étape d'optimisation du jeu de paramètres libres, par exemple le profil des coefficients de diffusion effectifs, peut être réalisée à deux niveaux de complexité différents :

➜ une méthode "manuelle" consistant à proposer à priori un profil prenant en compte les résultats des études précédentes (les mesures expérimentales, par exemple), puis à faire tourner le modèle avec ce profil. Suivant les écarts entre le modèle et les mesures et nos connaissances de l'influence de la diffusion dans le transport des gaz, on modifie alors le profil de D_{eff} pour être plus près des mesures. On passe alors une nouvelle fois dans le modèle et on compare les nouveaux résultats modélisés avec le profil expérimental des concentrations dans le névé (cf Fig. VI.17). Reproduire au mieux les mesures expérimentales revient à minimiser un estimateur des moindres carrés que l'on écrit avec les notations du § II :

$$I = \sum_{i=1}^{n} \left(\frac{q(i,tmes)}{q_{air}(i)} - mes(i) \right)$$

Ce schéma est répété jusqu'à ce que la valeur de I diminue en dessous d'une limite fixée à partir des incertitudes estimées sur les mesures.

Cette méthode est très utilisée dans le cas où il n'y a qu'un ou deux paramètres à caler. Le balayage peut alors s'effectuer de façon systématique (par dichotomie ou des algorithmes plus évolués) sur tout l'espace couvert par la valeur à caler. C'est la méthode que nous avons employée pour retrouver la valeur de D_{eff} et u afin d'interpréter nos mesures expérimentales à l'aide du modèle de diffusion dans un gaz en mouvement (§ III.3.3). Par contre, cette méthode devient rapidement impossible à mettre en oeuvre lorsqu'il y a tout un profil de coefficients à caler. Le balayage systématique n'est plus possible, le temps de calcul serait prohibitif, car chaque modification d'une valeur du profil nécessite le passage dans le modèle pour calculer la nouvelle valeur de I. C'est dans cette configuration que les reconstructions automatiques par méthodes de contrôle deviennent indispensables.

➜ une méthode automatique : la reconstruction par méthode de contrôle.

Le principe consiste également à minimiser la valeur d'un estimateur des moindres carrés (I), non plus en testant, directement à travers le modèle, différents profils de D_{eff} estimés sans critère objectif, mais en travaillant directement sur la minimisation de I à partir du calcul de son gradient par rapport aux paramètres libres. Les reconstructions par méthode de contrôle, requièrent l'emploi d'outils mathématiques et informatiques spécifiques nécessitant, pour les maîtriser correctement, un investissement très important. C'est pourquoi nous avons travaillé avec V.Rommelaere du groupe modélisation du L.G.G.E. Les résultats de cette collaboration, ainsi que la description des méthodes inverses utilisées et le traitement des problèmes de la non-unicité de la solution reconstruite, sont données en annexe F dans (Rommelaere et al. 1997).

III.4.2 Résultats et comparaison avec les mesures expérimentales

Les profils des coefficients de diffusion effectifs à Vostok et De08 ont donc été reconstruits par méthode inverse à partir du modèle direct de transport des gaz, des mesures CO_2 en fonction de la profondeur dans le névé et du scénario atmosphérique. Les mesures de CO_2 dans les névés et l'atmosphère, utilisées pour réaliser cette reconstruction sont données dans le § IV.3. Les profils obtenus en fonction de la profondeur sont traduits en fonction de la porosité ouverte et exprimés sous la forme D_{eff}/D_{ij}.

Les enveloppes proposées correspondent aux limites de 30 reconstructions réalisées à partir des profils de CO_2 dans l'air du névé artificiellement bruitées (bruit gaussien avec $\sigma = 0.3$ ppmv). Des méthodes plus rigoureuses d'estimation de l'incertitude sur la reconstruction, notamment celles des scénarios atmosphériques (cf § IV.5) sont données par V.Rommelaere (1997).

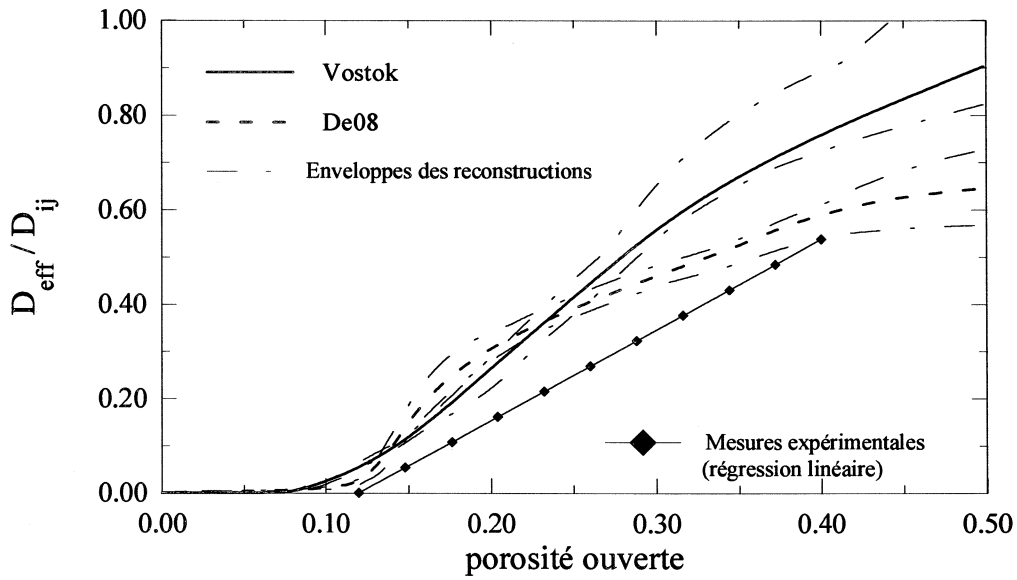


Figure VI.19 : *Profils reconstruits par méthode inverse de D_{eff}/D_{ij} en fonction de la porosité. (——) Vostok, (- - -) De08.*

Les profils reconstruits (cf Fig.VI.19) présentent des différences significatives entre les deux sites pour les fortes porosités (même en considérant les plages de variation délimitées par les enveloppes). Compte-tenu des conclusions du paragraphe précédent (§ III.3) sur les mesures expérimentales, il est difficilement possible d'évoquer des différences de structure du réseau poreux pour expliquer cette observation. Ce résultat peut signifier qu'il existe un mécanisme de transport du gaz dans le névé qui n'a pas été pris en compte dans le modèle, et dont les effets, principalement visibles près de la surface, seraient différents à Vostok et à De08. Suivant cette hypothèse, les coefficients de diffusion reconstruits engloberaient les effets purement diffusionnels, plus les effets associés à ce mécanisme de transport non (ou mal) pris en compte. Cette thèse est étayée par les résultats contenus dans la figure suivante où les profils mesurés et reconstruits à Vostok sont directement confrontés. Le résultat de la figure VI.19 peut aussi rendre compte d'une perturbation des phénomènes de transport par diffusion à une échelle supérieure à celle des mesures expérimentales (effets de bouchage des couches denses, variation spatiale de la porosité ...) qui expliquerait les variations géographiques observées.

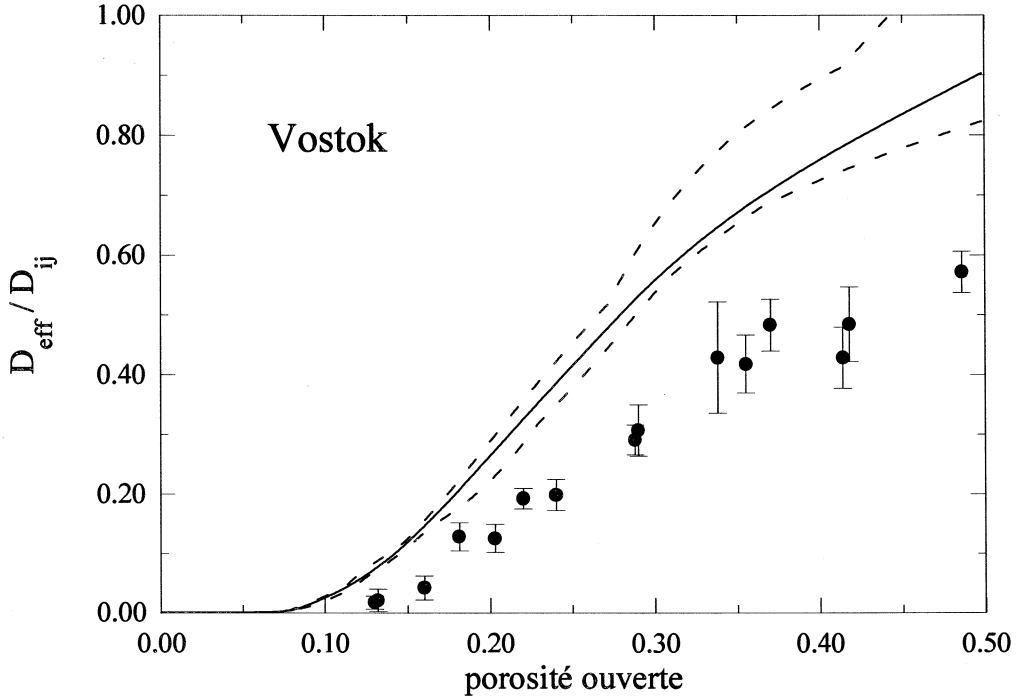


Figure VI.20 : *Comparaison des profils modélisés et mesurés de D_{eff}/D_{ij} en fonction de la porosité : profils reconstruits par méthode inverse : (——) Vostok et profil mesuré : (●) Vostok. Incertitude (± 2 σ).*

Le profil reconstruit à partir du modèle de transport donne des coefficients de diffusion effectifs systématiquement supérieurs à ceux mesurés expérimentalement.

➜ Comme proposé précédemment, une explication possible réside dans la mauvaise prise en compte des différents processus de transport du gaz dans le modèle direct. La surestimation du profil reconstruit serait alors directement associée à cette mauvaise description. Des variations saisonnières de l'épaisseur de la couche de mélange pourraient être à l'origine de ce transport parasite. En effet, les mesures isotopiques de l'air du névé, à partir desquelles nous estimons l'épaisseur de cette couche, n'ont été réalisées que ponctuellement sur un prélèvement d'air. Il n'existe aucune données permettant de suivre l'évolution de l'épaisseur de cette couche au cours de l'année. Dans l'hypothèse où l'épaisseur de cette couche augmente durant l'hiver (à cause du vent en surface par exemple), le transport des gaz suivant la description théorique du modèle se trouve perturber, et les effets sont répercuter artificiellement sur les coefficients de diffusion. Ce raisonnement est évidemment spéculatif car il n'existe pas de validation expérimentale, par contre il permet d'expliquer à la fois les différences entre les profils reconstruits et mesurés, et les différences entre les profils reconstruit à Vostok et De08.

➜ D'autre part, la signification réelle à l'échelle du névé des mesures expérimentales des coefficients de diffusion effectifs pourrait aussi, éventuellement, être remise en cause. En effet, les mesures sont réalisées

sur des échantillons dont la taille (~ 4cm) est très inférieure à l'échelle du transport par diffusion dans le névé (~ 10^4cm). De plus, il est très difficile d'estimer les effets de bord liés aux surfaces latérales de l'échantillon, artificiellement bouchées par la gaine caoutchouc de la cellule de mesure, qui pourrait induire une sous-estimations systématique des mesures.

Actuellement, nous n'avons pas suffisamment de données objectives pour trancher entre ces deux explications plausibles des différences obtenues entre les reconstructions et les mesures des coefficients de diffusion effectifs.

III.5 Conclusion

Concernant les coefficients de diffusion moléculaires (D_{ij} ou D_m), nous avons proposé les données bibliographiques nécessaires à leur évaluation pour la grande majorité des gaz mesurés dans l'air du névé. De plus, les mesures expérimentales des coefficients de diffusion moléculaire ont permis de montrer les possibilités de la méthode "chromatographique". Les mesures des rapports des coefficients de diffusion pourraient s'avérer rapidement indispensables à l'utilisation du modèle pour simuler, par exemple, l'évolution des rapports isotopiques des gaz dans l'air du névé ou des bulles (cf IV.4). D'autre part, la mesure des rapports de coefficients de diffusion avec une seule méthode expérimentale réduirait sans doute les incertitudes sur ces rapports.

Cependant, le centre du problème de l'évaluation des profils des coefficients de diffusion effectifs se situe au niveau de la détermination de la partie de ce coefficient associée à la porosité du matériau (D_{eff}/D_{ij} ou "tortuosité"). Les mesures expérimentales montrent qu'à une porosité donnée, il n'y a pas de variation de la "tortuosité" en fonction des sites. Ce résultat est très important car il justifie expérimentalement l'hypothèse de Schwander d'utiliser quel que soit le site le même profil de D_{eff}/D_{ij} en fonction de la porosité.

A ce niveau, le problème de la détermination du profil des coefficients de diffusion effectifs pourrait être considéré comme réglé, D_{ij} pouvant être calculée et la fonction D_{eff}/D_{ij} étant connue grâce aux mesures.

Cependant, l'utilisation du modèle de transport et des données expérimentales sur le CO_2 nous a permis de reconstruire directement par méthode inverse les profils de coefficients de diffusion effectifs. Ces résultats montrent des différences entre les sites, notamment aux fortes porosités et surtout les valeurs absolues sont significativement supérieures aux valeurs mesurées.

Aucun résultat extérieur ne nous permettant de trancher en faveur de la mesure ou de la modélisation, nous avons choisi d'utiliser dans le modèle les profils de coefficient de diffusion reconstruits par méthode inverse (cf Fig.VI.18). Nous faisons alors l'hypothèse que, si les coefficients reconstruits englobent en plus de la diffusion un autre processus de transport non modélisé, ce processus modifiera de façon identique le transport de tous les gaz.

Dans ces conditions, le modèle est prêt à être utilisé (tous les paramètres sont contraints) pour simuler les rapports de mélange en fonction de la profondeur à partir d'un scénario atmosphérique imposé en surface. Nous allons dans le paragraphe suivant présenter les résultats obtenus sur les névés de De08 et Vostok avec notre modèle de transport des gaz.

IV. Résultat de la modélisation du transport des gaz dans les névés de Vostok et De08

A partir du modèle décrit dans le § II, et des profils de coefficients de diffusion effectifs obtenus dans le § III, le transport de différents gaz, dans les névés de Vostok et De08, vont être modélisés. Nous présenterons uniquement les résultats apportant des éléments de validation du modèle ou montrant ses différentes possibilités d'utilisation.

De plus l'annexe F, contenant l'article réalisé en collaboration avec V.Rommelaere sur l'apport des méthodes inverses à l'utilisation du modèle de transport des gaz dans le névé, complète les résultats de ce paragraphe. Cet article contient aussi les fonctions de transfert associées au transport du CO_2 dans les névés de Vostok et De08. Ces fonctions de transferts caractérisent les effets de lissage du signal atmosphérique lors du transport des gaz ; elles donnent notamment la dispersion de l'âge du gaz à une profondeur donnée ou inversement la dispersion en profondeur d'un pulse émis à un temps t fixé.

Le principe de la technique de prélèvement de l'air présent dans les pores du névé est décrit par Schwander et al. (1993). C'est une technique similaire qui a été utilisée pour pomper l'air dans le névé de De08 (Etheridge et al. 1996) et celui de Vostok.

IV.1 $\delta^{15}N$: Caractérisation du courant d'air et de l'effet gravitationnel

Nous savons à priori que le rapport isotopique atmosphérique de l'azote ($\delta^{15}N$) est resté constant sur la plage de temps modélisé. Comme la concentration en azote de l'air n'a pas évoluée, la modélisation des rapports isotopiques de l'azote dans le névé correspond à un cas test où le scénario imposé en surface est constant en fonction du temps. Le transport par diffusion, lié au gradient de concentration, sera limité, et ce test permettra donc de valider la prise en compte, dans le modèle, des autres processus de transport des molécules liés à la gravitation (cf § II.4) et à l'entraînement des molécules par le "courant d'air" (cf § II.4 et la relation VI.3 '). Le principe de la modélisation des rapports isotopique consiste à simuler séparément les variations des deux isotopes en fonction de la profondeur dans le névé, puis de recalculer à chaque profondeur le rapport isotopique (cf § II.3.1).

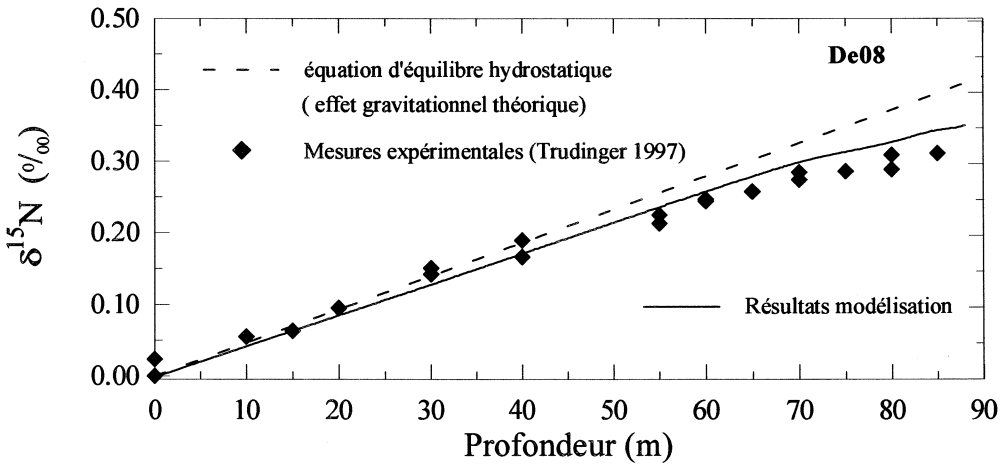


Figure VI.21a : *Mesures et modélisation des rapports isotopiques de l'azote ($\delta^{15}N$) dans l'air du névé de De08 en fonction de la profondeur. Comparaison avec l'équation de l'équilibre hydrostatique.*

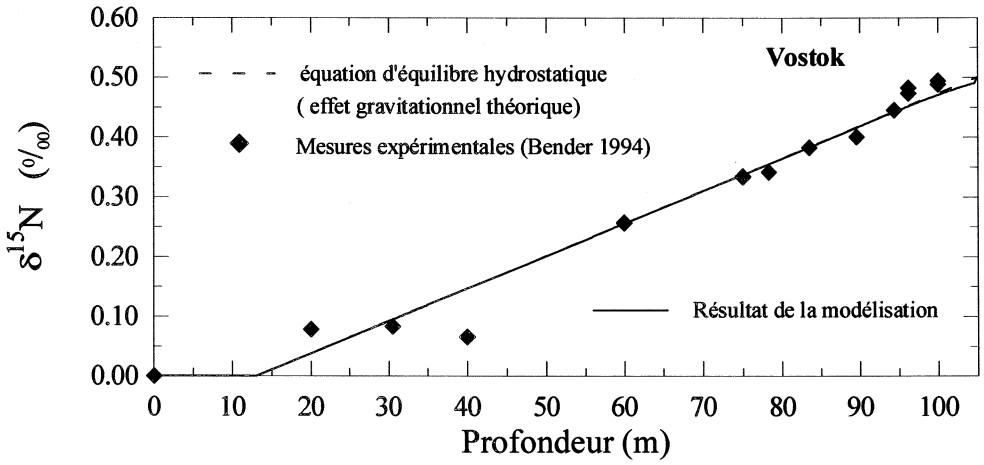


Figure VI.21b : *Mesures et modélisation des rapports isotopiques de l'azote ($\delta^{15}N$) dans l'air du névé de Vostok, en fonction de la profondeur. Comparaison avec l'équation de l'équilibre hydrostatique.*

Les résultats obtenus sont sensiblement différents à De08 et à Vostok.

Pour le site de Vostok, le modèle donne exactement les valeurs prévues par l'équation d'équilibre hydrostatique (cf § II.3.1) qui correspond uniquement à l'action de la gravitation. En outre, les mesures expérimentales dans l'air du névé montrent un très bon accord avec le modèle et l'équation d'équilibre hydrostatique. La diffusion liée aux gradients de concentration imposés par l'effet gravitationnel n'influence pas le transport des gaz. De même, les effets du courant d'air à Vostok sur les mesures isotopiques sont visiblement négligeables devant l'enrichissement gravitationnel.

Pour De08, les résultats du modèle en accord avec les mesures expérimentales montrent un enrichissement en isotope lourd en fonction de la profondeur plus faible que celui calculé uniquement à partir de l'effet gravitationnel. Compte-tenu de l'influence négligeable du transport par diffusion, l'écart à l'équation d'équilibre hydrostatique est du au transport de l'ensemble des molécules par le "courant d'air". En effet, le courant d'air en transportant vers le fond de l'air moins enrichi en isotope lourd provenant des couches de surface diminue les effets de la gravitation.

➜ Justifications des différences entre Vostok et De08 : l'effet de l'accumulation en surface.

Le fait que le modèle arrive à reproduire les résultats expérimentaux à la fois à Vostok et à De08 est une très bonne validation de la modélisation du flux des molécules lié au courant d'air et de son influence relative par rapport à l'effet gravitationnel.

Les différences de comportement entre Vostok et De08 sont dues à l'accumulation respective des deux sites. En effet, comme nous l'avons montré dans le § II.4.1, la vitesse du "courant d'air" (w) est fonction du piégeage de l'air au fond du névé et surtout de la vitesse d'advection des bulles d'air occluses dans les couches de glace au fond du névé (v). Cette vitesse d'advection étant proportionnelle à l'accumulation en surface (stationnarité de la structure), le flux du "courant d'air" à une vitesse beaucoup plus importante à De08 qu'à Vostok. L'importance du flux du "courant d'air" à une porosité donnée est fonction (quasiment) uniquement de sa vitesse (cf relationVI.2 et VI.3'). Les effets du courant d'air sur le transport des molécules à De08 seront donc beaucoup plus marqués (environ 50 fois plus d'après le rapport des accumulations ou

des vitesses Fig.VI.22) que dans le névé de Vostok

Pour illustrer ce phénomène, les figures ci-dessous présentent l'évolution de la vitesse modélisée du courant d'air en fonction de la profondeur à Vostok et De 08.

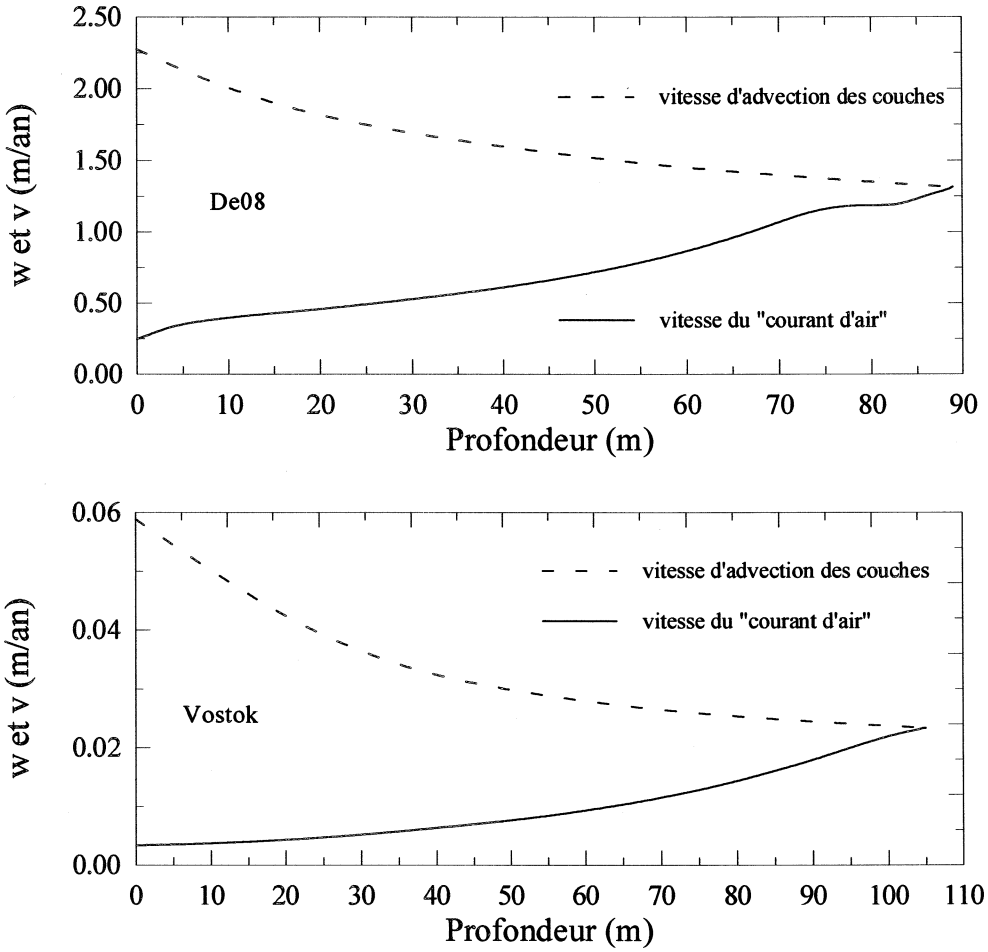


Figure VI.22 : *vitesse du flux liée au "courant d'air" et vitesse de l'advection des couches à Vostok et De08.*

Comme indiqué dans les équations du modèle, les courbes à Vostok et De08 illustrent bien que la vitesse du "courant d'air" en fonction des sites est proportionnelle à l'accumulation en surface. Ce résultat permet d'expliquer pourquoi le courant d'air à une influence sur les rapports isotopiques mesurés dans le névé à De08 et pas sur ceux mesurés à Vostok.

➜ Comparaison entre la vitesse du courant d'air et la vitesse d'advection des couches :

Sur la figure VI.22, la vitesse du "courant d'air" est comparée directement à la vitesse d'advection liée à l'accumulation en surface. Une des hypothèses de base du modèle était de ne pas forcer l'air contenu dans les pores ouverts à descendre par entrainement direct avec les couches de névé (cf § II.3.1 et II.4.1), comme s'était le cas dans les modèles précédant ou dans la description de Craig et al. (1988b). Le "courant d'air"

dans notre modèle est imposé par les mécanismes de piégeage et d'enfoncement des couches de glace bulleuse et il doit respecter l'hypothèse d'une colonne d'air hydrostatique. La vitesse du courant d'air augmente avec la profondeur pour compenser la diminution de la porosité (la faible augmentation ~ 2 % de la quantité d'air liée à l'équilibre hydrostatique est aussi prise en compte). La vitesse du "courant d'air" ainsi modélisée est très différente (un facteur 10 en surface) de la vitesse d'advection des couches. Cette constatation montre bien l'originalité de notre démarche par rapport aux modèles de transports précédents. Ces modèles où l'air est directement entraîné par les couches de glace surestiment certainement les effets du "courant d'air". Du coup, si les coefficients de diffusion effectifs sont optimisés en utilisant le modèle (cf § III.4), la surestimation artificielle du transport lié au courant d'air entraîne une sous-estimation des coefficients de diffusion effectifs, notamment dans la zone proche de la surface. Ce phénomène peut expliquer en partie pourquoi, dans notre collaboration avec les Australiens (Trudinger et al. 1997), nous avons été contraints d'introduire dans ce modèle en haut du névé de De08 une couche possédant une diffusivité réduite. Avec notre nouveau modèle, nous modélisons les mesures dans le névé de De08 tout aussi bien sans avoir besoin de cette hypothèse de couche ayant une diffusivité réduite.

IV.2 CO_2 : reconstruction du profil de coefficient de diffusion

Les variations atmosphériques du CO_2 ont été mesurées depuis une cinquantaine d'années, ce qui suffit à peu près à couvrir les variations mesurées de ce gaz dans les névés de De08 et Vostok. Nous avons donc utilisé le CO_2, pour lequel nous avons simultanément les variations atmosphériques et les mesures dans le névé, pour reconstruire le profil des coefficients de diffusion effectif (cf § III.3).
Cette reconstruction à permis d'obtenir les profils de coefficients de diffusion effectifs proposés dans la figure VI.19. Le scénario atmosphérique (Fig.VI.23) utilisé pour ces reconstructions est basé sur les mesures à Pole Sud de Keeling et Whorf (1994), et pour les variations avant 1957 sur les mesures effectuées dans la glace par Etheridge et al. (1996). Cette partie du scénario n'influence que l'extrémité inférieure du névé de Vostok (cf fonction de transfert du névé de Vostok dans l'annexe E), les coefficients reconstruits ne sont donc pas influencé par ces valeurs issues des mesures dans la glace.

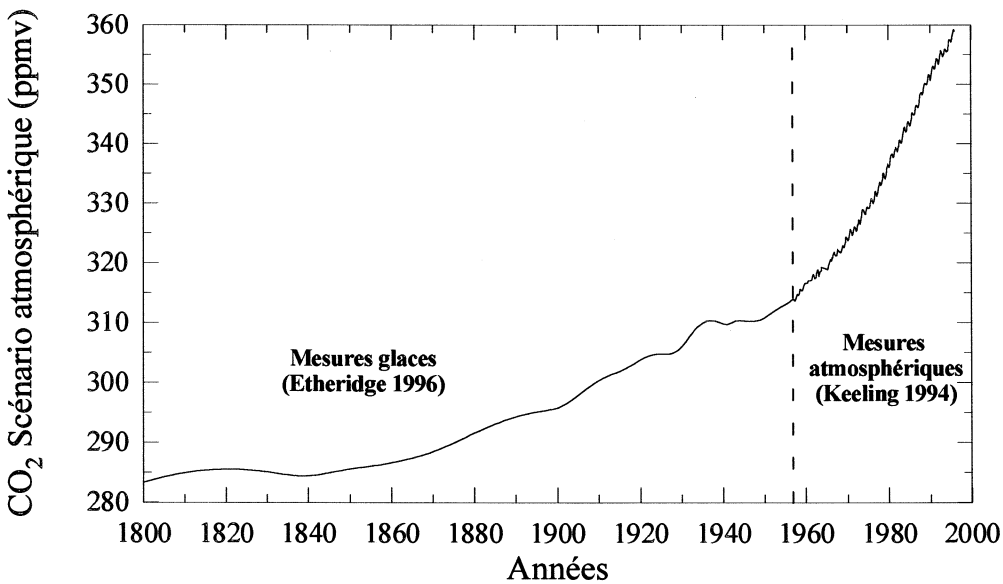


Figure VI.23 : *Scénario atmosphérique du CO_2 imposé à la surface du névé.*

Afin de montrer la cohérence du modèle, nous avons utilisé le modèle de transport des gaz pour simuler les variations du CO_2 dans les névés de Vostok et De08, en utilisant les profils de coefficients de diffusion reconstruits et le scénario atmosphérique précédent.

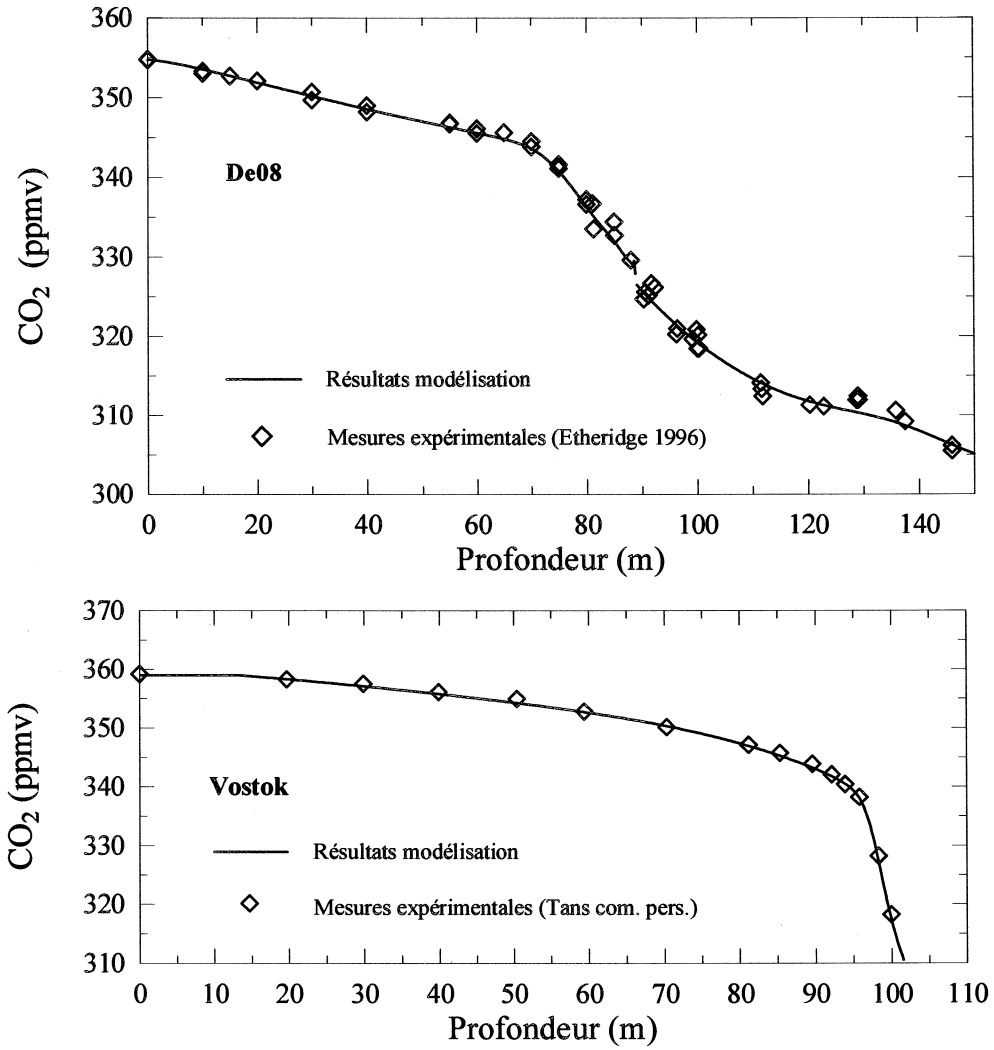


Figure VI.24 : *Mesures et modélisation des rapports de mélange de CO_2 dans les névés de Vostok et De08, et dans la glace bulleuse jusqu'à 150 m à De08.*

Cette simulation n'est pas une validation du modèle de transport du gaz dans le névé, mais plutôt une visualisation de la qualité avec laquelle le modèle est capable de reproduire les mesures dans le névé à partir de l'ensemble des éléments précédemment décrits. En plus, pour De08 la simulation a été étendue à la zone de glace bulleuse. Le scénario atmosphérique de CO_2 (Etheridge et al. 1996) utilisé dans notre modèle de transport permet une très bonne simulation des mesures expérimentales dans la glace, ce qui représente une validation du modèle pour le transport des gaz dans la glace (uniquement advection des couches).

IV.3 CH_4 : une validation du modèle

Les mesures de CH_4 ont été utilisées comme moyen de validation du modèle de transport des gaz dans le névé. En effet, les variations atmosphériques du CH_4 sont mesurées depuis de nombreuses années, et l'établissement d'un scénario atmosphérique réaliste, recouvrant la plage des variations mesurées dans le névé, ne pose pas de problème important. Ce scénario repose sur les mesures atmosphériques réalisées à Pole Sud à partir de 1983 (Dlugokencky et al. 1994), sur les prélèvements depuis 1978 à Cape Grim (Langenfelds et al. 1996), puis pour les données antérieures sur les résultats des mesures dans la glace à De08 (Etheridge et al. 1992).

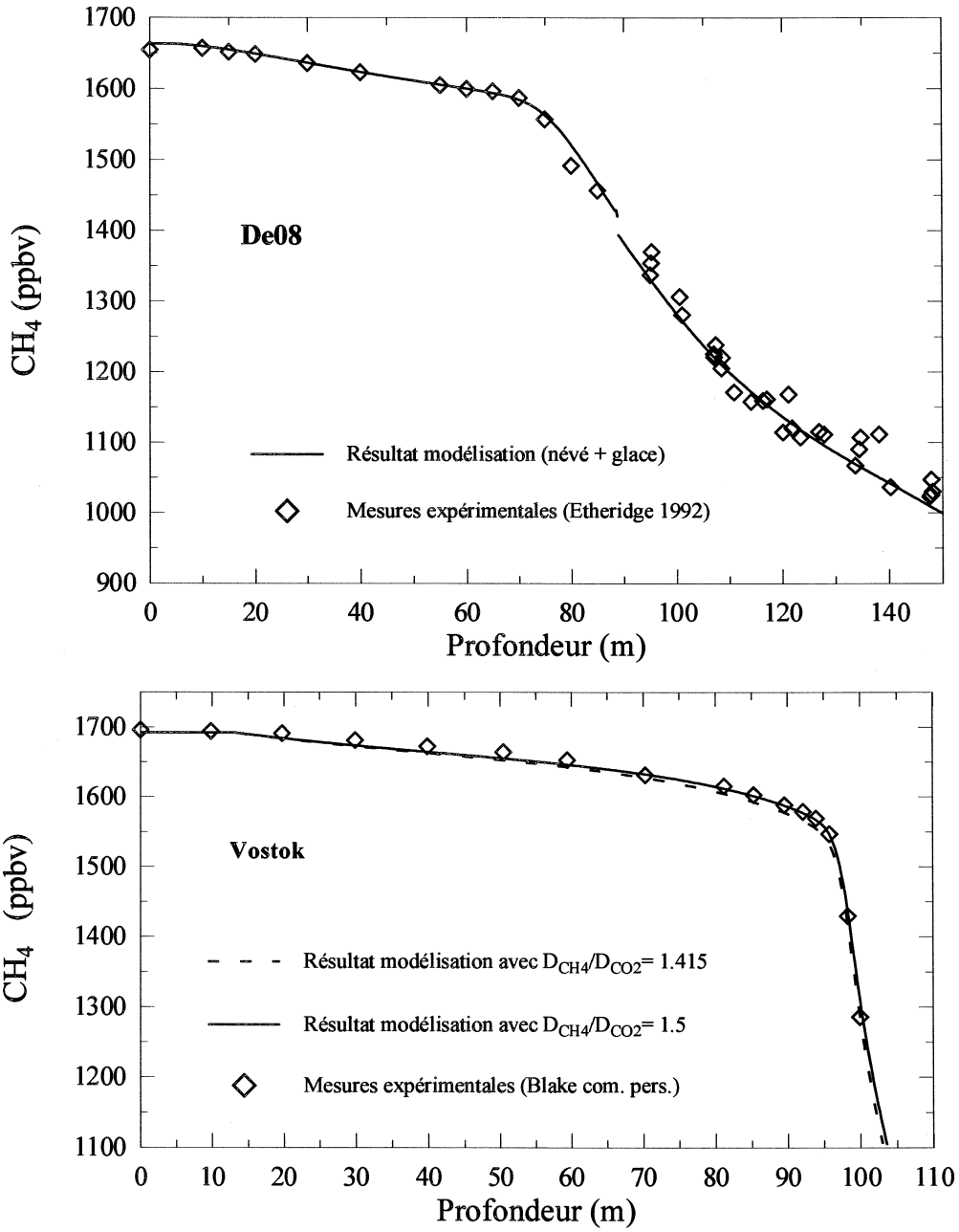


Figure VI.25 : *Mesures et modélisation des rapports de mélange de CH_4 dans les névés de Vostok et De08, et dans la glace bulleuse jusqu'à 150 m à De08.*

Les profils simulés (cf Fig.VI.25) des rapports de mélange en fonction de la profondeur ont été obtenus à partir du scénario précédemment décrit, et du profil des coefficients de diffusion effectifs du CO_2 modifié par le rapport des coefficients de diffusion moléculaire : $D(CH_4 ; air)/D(CO_2 ; air) = 1.415$ (cf Tab.VI.2).

Les simulations, dans les névés pourtant très différents de Vostok et De08, reproduisent très bien les mesures expérimentales (incertitudes estimées à environ 10 ppbv), et ce résulat constitue une bonne validation de l'ensemble du modèle de transport des gaz. Pour les mesures dans les bulles de la glace à De08, le modèle donne des valeurs tout à fait acceptables compte tenu de l'incertitude sur les valeurs estimées à environ 20 ppbv (Etheridge et al. 1992).

Il est cependant possible d'améliorer la qualité de la simulation en utilisant des rapports des coefficients de diffusion moléculaires plus élevés (cf résultats dans le névé de Vostok). La valeur du rapport utilisée permettant d'améliorer les résultats (1.5 au lieu de 1.41) correspond à notre mesure de $D(CH_4 ; air)$ exposée dans le § III.2.2 (Tab.VI.3). Ce résultat permet d'insister sur le problème important du rapport des coefficients de diffusion moléculaire. Si pour le CH_4 (d'après les résultats de la figure VI.25), l'influence de ce rapport semble faible, nous allons montrer dans l'exemple suivant que les coefficients de diffusion moléculaire relatifs peuvent devenir les paramètres clefs du modèle.

IV.4 $\delta^{13}CH_4$: un cas exemplaire.

Le dernier exemple d'utilisation du modèle de transport des gaz concerne une application très instructive où tous les phénomènes de transport semblent intervenir de concert et où il est quasiment impossible d'interpréter les mesures en terme de variation atmosphérique sans l'aide d'un modèle de transport des gaz. Cette application est la simulation des mesures du rapport isotopique du méthane ($\delta^{13}CH_4$) dans l'air du névé. Les mesures expérimentales ont été réalisées par Chappellaz (Communication personnelle).

La simulation de ce rapport isotopique est similaire à celle effectuée pour les isotopes de l'oxygène et de l'azote. Il faut donc reconstruire dans le névé les variations de $^{12}CH_4$ (cf paragraphe précédent) et de $^{13}CH_4$. Comme nous n'avions pas à priori d'idées sur les variations atmosphériques de cet isotope lourd du méthane ($^{13}CH_4$), il a fallut poser à priori une hypothèse sur le scénario à imposer à la surface du névé pour effectuer la simulation.

➜ Nous sommes partis d'une première hypothèse où le rapport $^{13}CH_4$ sur $^{12}CH_4$ n'a pas évolué au cours du temps ($\delta^{13}CH_4 = 0$: Scénario 1). Contrairement au cas de l'oxygène et de l'azote, cela ne signifie pas que la concentration de $^{13}CH_4$ dans l'atmosphère est restée constante, mais qu'elle a augmenté proportionnellement à celle du méthane $^{12}CH_4$.

La figure VI.26 montre les résultats obtenus avec le scénario (($\delta^{13}CH_4 = 0$)= 0), pour différent rapport des coefficients de diffusion des deux isotopes. La première valeur de ce rapport utilisée est celle calculée à partir du rapport des masses et de la relation VI.8.

Le profil simulé dans ces conditions permet de reproduire particulièrement bien les variations mesurées dans l'air du névé. Cependant, la conclusion que le scénario imposé en surface du névé représente effectivement les variations atmosphériques de ($\delta^{13}CH_4 = 0$) est trop précipitée. En effet, la valeur du rapport des coefficients de diffusion moléculaire de deux isotopes étant un problème épineux, nous avons voulu déterminer son influence sur les résultats obtenus.

Le premier test a consisté à mettre le même coefficient de diffusion pour les deux isotopes. Dans ces

conditions l'effet de la diffusion différentielle est gommé, et la simulation redonne les variations issues d'un simple effet gravitationnel (équation de l'équilibre hydrostatique pour une différence de masse de 1).

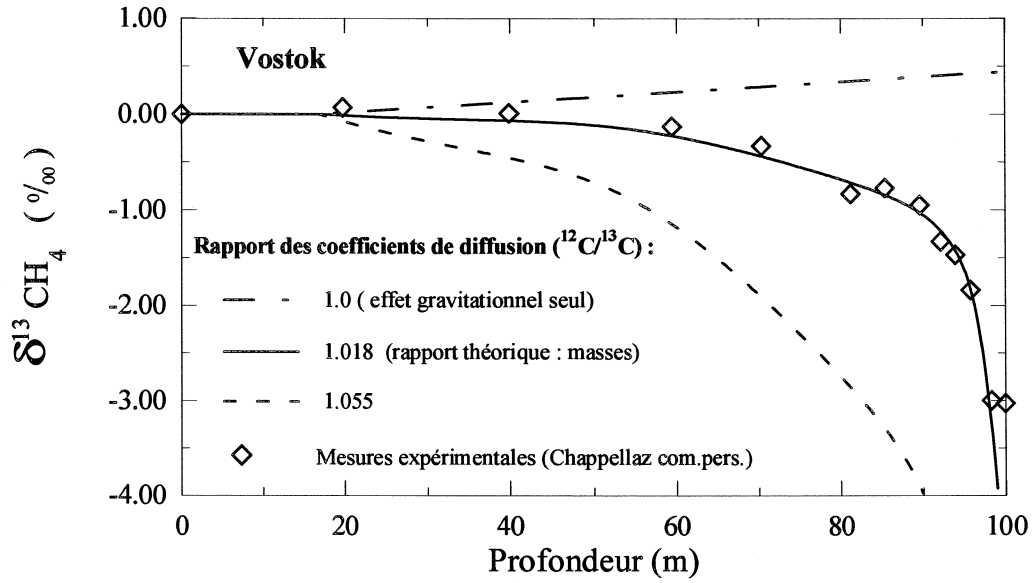


Figure VI.26 : *Mesures et modélisation des rapports isotopique de CH_4 dans le névé de Vostok. Influence des rapports des coefficients de diffusion moléculaires des deux isotopes.*

Contrairement, au cas de l'azote, le fait que les rapports de mélange atmosphériques des deux isotopes aient augmenté de façon importante modifie considérablement l'influence de la diffusion sur le rapport isotopique. En effet, les résultats comparés avec et sans la diffusion différentielle montrent que l'évolution du rapport isotopique en fonction de la profondeur est pratiquement entièrement gouvernée par cette diffusion différentielle des deux isotopes. Si c'est la diffusion différentielle qui gouverne les variations dans le névé du rapport isotopique, la valeur choisie pour le rapport des coefficients de diffusion doit être fondamentale pour l'interprétation des mesures.

Un second test a été réalisé en prenant les même conditions de simulation que précédemment mais avec un rapport des coefficients de diffusion augmenté de ~ 4 % par rapport à la valeur calculée avec la relation VI.8. Les résultats confirment bien les conclusions précédentes d'un rôle primordial de la diffusion différentielle et donc du rapport des coefficients de diffusion.

En conclusion, il est évident d'après ces tests que si le rapport des coefficients de diffusion n'est pas connu à mieux de 1 %, aucune interprétation en terme de variation atmosphérique de $\delta^{13}CH_4$ n'est possible.

➜ L'exemple suivant utilise un autre scénario de départ basé sur les variations mesurées dans les archives de Cape Grim (Langenfelds et al. 1996). L'évolution moyenne de ces mesures (hors variations saisonnières) montre une augmentation du rapport isotopique $\delta^{13}CH_4$ de 0.044 ‰ par an depuis 1978. Pour construire le scénario 2, nous avons fait l'hypothèse que l'augmentation de $\delta^{13}CH_4$ était constante et qu'elle a débuté en 1900 (le rapport isotopique antérieur est pris constant). La figure VI.27 montre les résultats comparés des simulations utilisant les deux scénarios différents (avec le même rapport des coefficients de diffusion).

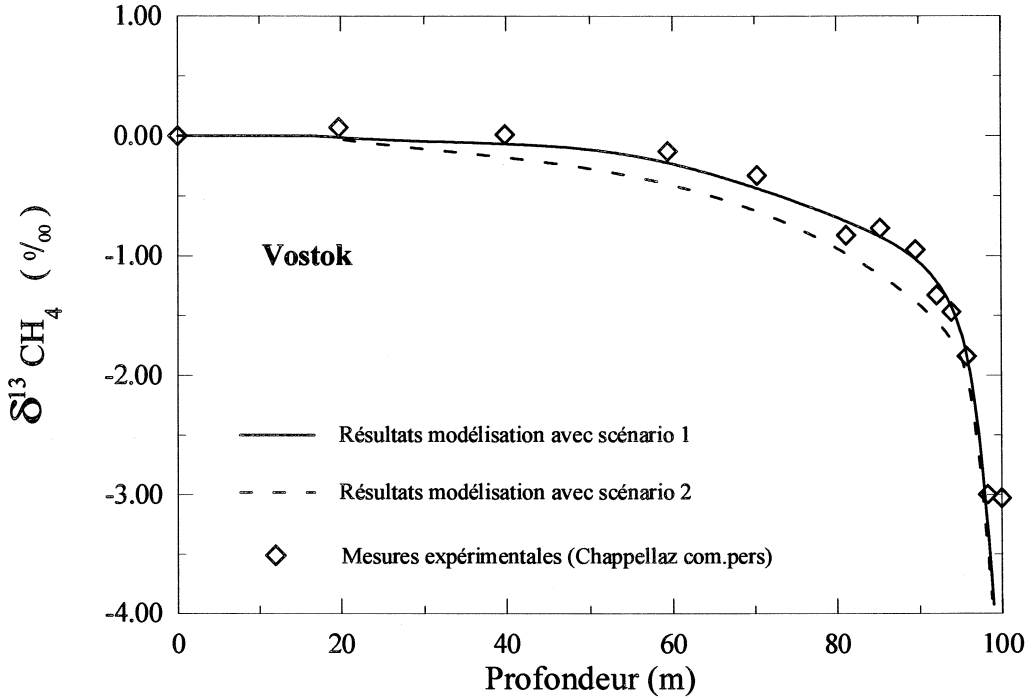


Figure VI.27 : *Mesures et modélisation des rapports isotopique de CH_4 dans le névé de Vostok. Influence du scénario imposé en surface.*

L'analyse seule de la figure VI.27 montre un meilleur accord entre les mesures expérimentales et de la simulation réalisée avec le scénario 1.

Mais l'analyse des deux figures montrent que l'accord entre les mesures et les deux simulations pourrait tout à fait être à l'avantage de la simulation utilisant le scénario 2 en diminuant légèrement le rapport des coefficients de diffusion des deux isotopes.

Ce test confirme entièrement la conclusion précédente : il n'est pas possible d'interpréter avec le modèle de transport les mesures de $\delta^{13}CH_4$ sans connaître précisément le rapport des coefficients de diffusion des deux isotopes. La précision du rapport des coefficients reste à déterminer, mais elle sera sans doute inférieur à 1% pour pouvoir choisir entre les deux scénarios proposés ci-dessus.

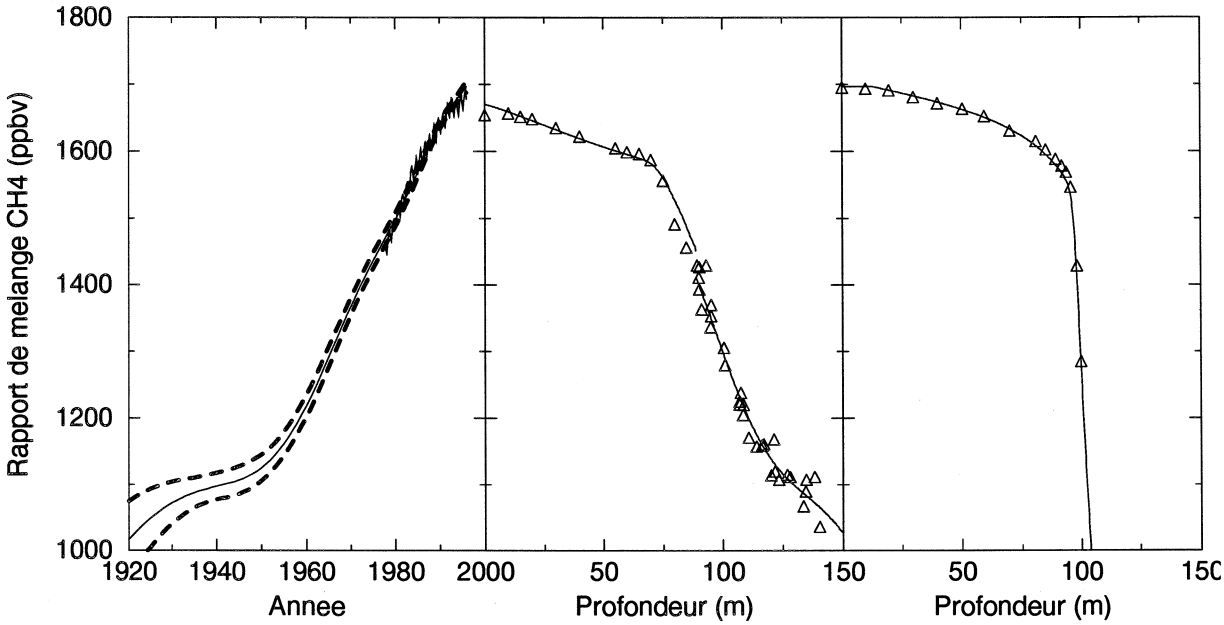
La simulation de $\delta^{13}CH_4$ dans l'air du névé montre que dans certains cas particuliers, le bon fonctionnement du modèle est entièrement associé à la connaissance (mesure) précise des coefficients de diffusion moléculaires. L'interprétation de ces mesures dans le névé en terme de scénario atmosphérique passe par la mesure des rapports des coefficients de diffusion moléculaires des deux isotopes.

Cette simulation est aussi intéressante parce qu'elle montre à la fois les pièges de l'interprétation sans modèle de transport (variations atmosphériques équivalentes aux mesures dans le névé), et l'utilisation abusive de la modélisation.

IV.5 Les possibilités des reconstructions objectives par méthode inverse

Le principe des reconstructions par méthode inverse a été donné brièvement dans le § III.4.1. Cette

méthode a été appliquée à la reconstruction du scénario atmosphérique du CH_4 à partir des mesures dans les névés de Vostok et De08. Cet exemple est une illustration des possibilités offertes par le modèle de transport des gaz associé aux outils mathématiques de reconstructions par méthodes inverses. Concernant la reconstruction du CH_4 ou des coefficients de diffusion effectifs, le travail a été réalisé en collaboration avec V.Rommeleare, le détail des méthodes inverses utilisées et la signification des reconstructions sont dans l'annexe F (Rommelaere et al. 1997). Les problèmes mathématiques spécifiques liés aux méthodes utilisées sont traités en détail dans le travail de thèse de V.Rommelaere (1997).



Le scénario atmosphérique reconstruit permet de simuler à la fois les mesures de CH_4 dans le névé de Vostok et celui de De08. De plus, ce scénario représente bien les mesures atmosphériques directes pour les années après 1978.

Les autres résultats concernant les reconstructions par méthodes inverses à partir du modèle de transport des gaz dans le névé sont dans l'annexe F, qui constitue les limites de ce travail sur la modélisation du transport des gaz dans les pores du névé.

V. Conclusion

L'étude du transport des gaz dans les pores du névé a été centrée sur deux objectifs : la modélisation des différents processus de transport et la caractérisation des coefficients de diffusions effectifs. Par rapport aux travaux précédents, nous avons écrit explicitement les équations de conservation de l'ensemble des molécules d'air, ceci met en évidence l'existence d'un flux d'air lié à l'emprisonnement de l'air et à l'advection des couches de glace au fond du névé (la vitesse de ce flux est différente de la vitesse d'enfoncement des couches).

Enfin, un effort particulier a été accordé à l'écriture des conditions aux limites, ainsi qu'à la résolution numérique des équations.

Pour faire fonctionner correctement ce modèle, il a fallut quantifier l'évolution des coefficients de diffusion effectifs en fonction de la porosité du névé et de la nature du gaz diffusant. Une étude bibliographique a permis de proposer une méthode de calcul des coefficients de diffusion moléculaire caractéristiques de la nature du gaz diffusant. Des mesures préliminaires des coefficients de diffusion de CH_4, SF_6 et CO_2 dans l'azote ont été réalisés. Elles montrent les intérêts de la méthode "chromatographique" de mesure (rapidité des mesures, nombreux gaz analysés avec le même détecteur...), et les limites du montage expérimental utilisé dans cette étude. Concernant la partie du coefficient de diffusion effectif associée à la porosité du matériau, nous avons réalisé des mesures expérimentales et des reconstructions par méthode inverse à partir du modèle. Les résultats sont sensiblement différents. Les mesures expérimentales ne montrent pas de différence à une porosité donnée en fonction des sites, et sont significativement plus faibles que les valeurs reconstruites. Des biais peuvent exister au niveau des deux méthodes et aucun élément définitif ne permettant de trancher entre les différents profils obtenus, nous avons choisi d'utiliser le profil obtenu par la reconstruction.

Les résultats obtenus avec les coefficients de diffusions effectifs ainsi optimisés à partir des mesures de CO_2 sont très encourageants, puisque le modèle permet de reproduire les variations dans le névé de différents gaz traces (CH_4, SF_6, CFC-11...) à partir de leur scénario estimé en surface. Nous avons aussi utilisé le modèle pour interpréter les mesures des rapports isotopiques de différents gaz. $\delta^{15}N$ a permis de valider la prise en compte dans le modèle de l'effet gravitationnel, ainsi que notre description du courant d'air. L'interprétation, à l'aide du modèle, des mesures de $\delta^{13}CH_4$ est beaucoup plus critique à réaliser. En effet, comme les rapports de mélange des deux isotopes varient à la surface du névé, le transport par diffusion est important ; le rapport des coefficients de diffusion moléculaire des deux isotopes devient alors un paramètre indispensable à déterminer pour l'interprétation des mesures.

Indépendamment des mesures des gaz dans le névé, le modèle de transport a permis de représenter les fonctions de transfert de deux névés aux caractéristiques climatiques différentes (cf Annexe F). Ces fonctions peuvent être une aide pour le choix des sites de prélèvement de l'air.

Enfin, une utilisation plus systématique du modèle consiste à reconstruire directement les scénarios atmosphériques à partir des mesures dans l'air du névé ou de la glace ; ce travail a été initié grâce à l'utilisation des méthodes inverses. Les premières reconstructions par méthode inverse du scénario atmosphérique de CH_4 laissent envisager de nombreuses possibilités d'applications du modèle. L'un des intérêts majeurs à la reconstruction par méthode inverse est la possibilité d'optimiser le scénario atmosphérique en prenant en compte simultanément plusieurs sites de mesures.

La modélisation du transport des gaz pour des conditions de température non-stationnaires est une des améliorations important à apporter à ce travail, pour pouvoir interpréter plus finement les signaux mesurés pendant les transitions climatiques

Chapitre VII

Conclusions et perspectives

Nous n'allons pas dans ce dernier chapitre reprendre l'ensemble des résultats obtenus, mais plutôt souligner les conclusions importantes, susceptibles d'ouvrir ce sujet à d'autres domaines ou à d'autres applications glaciologiques.

➜ L'analyse détaillée et originale de l'évolution de la structure du névé pendant la densification a été réalisée grâce à une nouvelle méthode de caractérisation inspirée des techniques de métallographie et associée à un système de traitement d'images. Cette étude a permis de décrire le réseau poreux et ses variations en fonction de la température des sites. Cela a permis aussi une caractérisation approfondie de la microstructure des cristaux de glace : évolution de la taille moyenne des grains, distribution de la taille et topologie des grains. Ce travail sur la croissance des grains a montré que :

+ la cinétique du grossissement des grains est identique dans le névé poreux et la glace.
+ la microstructure des cristaux de glace, à partir d'une densité relative de 0.7, est parfaitement décrite par les théories ou les simulations de la croissance normale des grains dans les matériaux denses.

➜ Pour la première fois, un modèle physique de densification a permis, uniquement à partir des caractéristiques climatiques, de simuler les profils expérimentaux sur l'ensemble du névé et de la glace peu profonde. L'empilement des grains de glace dans le névé étant réalisé sous charge, nous avons adapté la description géométrique d'Arzt (1982) afin de considérer la densité de l'empilement initial comme une variable du modèle. La valeur de cette densité initiale, correspondant à la transition entre la neige et le névé, est issue de la compétition entre le processus newtonien de réarrangement des grains par glissement, et le frittage par fluage non linéaire des zones de contact.

Le névé polaire offre la possibilité d'observer à un instant t l'ensemble des étapes de la densification. Notre étude a montré qu'il était possible de suivre à la fois les changements des cinétiques de densification et l'évolution de la structure du réseau poreux. Compte-tenu de ces résultats, l'étude du névé est un excellent moyen de validation des modèles de densification développés pour le pressage à chaud des céramiques et métaux, lorsque le fluage non-linéaire est le mécanisme de frittage prépondérant.

La caractérisation des différents stades de la densification directement à partir de la structure du névé n'a pu être réalisée au cours de ce travail ; elle reste un objectif important à atteindre. D'un point de vue théorique, la caractérisation à un niveau local, grâce à l'analyse de la structure, de ces changements de mécanismes de densification, permettrait de mieux comprendre le passage de l'échelle microscopique des contacts à l'échelle macroscopique des variations de densité. Pour la glaciologie, l'étude de la structure à la transition neige-névé est un passage obligé pour interpréter les variations de la densité à la fermeture des pores en fonction des sites.

➜ Le modèle de fermeture des pores reproduit bien les mesures de porosité fermée et les variations de la densité à la fermeture des pores en fonction de la température des sites. Ces variations ont été reliées à un paramètre géométrique caractéristique de la dispersion des porosités autour des grains, lui même relié à la qualité de l'empilement initial des grains de glace avant le début de la densification par frittage (transition neige-névé).

Ces résultats issus de la modélisation de la fermeture des pores dans le névé peuvent à priori être étendus à d'autres matériaux poreux. La confrontation de notre modèle à d'autres données expérimentales permettrait, premièrement de valider, dans un cadre plus général, les hypothèses à la base de ce modèle et ensuite de mieux appréhender la relation entre l'empilement initial des particules et la densité à la fermeture des pores.

➜ La modélisation du transport des gaz dans les pores du névé permet, pour des conditions climatiques stables, d'interpréter, en terme de variations atmosphériques, les mesures des gaz trace dans l'air du névé et les bulles. Cette déconvolution du signal permet d'obtenir les variations récentes (quelques dizaines d'années) de la plupart des gaz atmosphériques. L'effet de lissage du transport dans le névé a été quantifié, grâce en particulier à l'expression des fonctions de transfert.

L'analyse de l'air contenu dans les calottes polaires (névé et glace) est de plus en plus orientée vers la mesure des rapports isotopiques des gaz traces. Pour ces rapports isotopiques, nous avons montré que la déconvolution du signal mesuré est entièrement assujettie à l'utilisation d'un modèle de transport des gaz dans le névé, et que les résultats de la modélisation sont eux même dépendant du rapport des coefficients de diffusion des deux isotopes.

Directement en relation avec ces résultats, la mesure des rapports des coefficients de diffusion moléculaire des gaz et de leurs isotopes est, sans doute, l'un des développements prioritaires de l'étude du transport des gaz dans le névé.

Pour les applications glaciologiques futures, il s'agit maintenant d'extrapoler les résultats des modélisations à des conditions climatiques différentes de type glaciaire. Cette étude, en partie abordée au cours de cette thèse, constitue une continuation logique de notre travail de modélisation de la densification et de la fermeture des pores, indispensable à une datation des gaz occlus dans les bulles et à l'utilisation du modèle de transport des gaz dans le névé pour des conditions climatiques du passé. Une application importante des modèles est la détermination de la densité à la fermeture des pores indépendamment de la mesure de teneur en gaz. Nous proposons, pour atteindre cet objectif, de suivre la méthode décrite dans ce travail basée sur la mémoire de la structure du névé dans la glace profonde. Cette méthode peut être validée rapidement à partir de la variabilité des mesures de teneur en gaz pour la période actuelle.

Concernant la déconvolution du signal mesuré dans l'air des bulles, pour des conditions non stationnaires de température, la modification de notre modèle de transport des gaz dans le névé est indispensable. La variation de la température implique de prendre en compte :

+ les modifications des processus de transport décrits dans ce travail par un effet direct des variations de la température.

+ l'évolution de la structure du névé : modélisation de la densification et de la fermeture des pores pour des conditions non stationnaires de la température..

+ les processus de diffusion thermique.

Un problème majeur, à traiter en amont de la prise en compte de la non stationnarité de la température dans nos différentes modélisations, est la propagation de la chaleur dans le névé poreux, ainsi que les échanges thermiques avec la phase gazeuse.

Les différents outils théoriques développés dans cette thèse pourront être utilisés lors des futurs carottages (Dôme Concordia...), pour affiner l'étude des relations de phase entre les signaux enregistrés dans la glace et ceux associés à l'air des bulles, en particulier lors des transitions climatiques ; la caractérisation de la structure tout le long de la carotte pourrait permettre de préciser les conditions de piégeage de l'air dans les bulles.

Ce travail s'est largement appuyé sur la modélisation de la densification des céramiques et matériaux métalliques. A l'inverse, les données expérimentales tirées des carottages dans le névé polaire donnent une image continue de l'évolution de la structure dans les milieux poreux durant la densification. L'étude du névé polaire peut donc s'avérer très fructueuse pour valider les modèles de densification des matériaux cristallins. De la même façon, les carottages profonds réalisés dans les calottes polaires permettent de suivre les séquences successives depuis le grossissement normal observé dans les couches superficielles jusqu'à la recristallisation discontinue près du lit rocheux.

Annexe A

Caractéristiques climatiques et localisation des sites étudiés

Le tableau suivant regroupe les caractéristiques climatiques et la localisation des différents sites dont nous avons utilisé les données dans ce travail de thèse. Les valeurs des paramètres climatiques sont celles utilisées dans les différentes modélisations. Sont signalé en caractères gras, les sites pour lesquels nous avons effectué des mesures expérimentales de structure (Vostok, Km105 et Km200), de coefficients de diffusion effectifs (Vostok et Col du Dôme) ou une modélisation du transport des gaz (Vostok et De08). Les valeurs de pression atmosphérique et d'altitude proviennent pour la plupart des sites de Martinerie et al. (1992).

Sites	**Vostok (Bh7)**	**Dôme C**	**Pole sud**	**D57**
Température moyenne annuelle (°C)	**-55.5 ou -57**	-53	-51	-35.7
Accumulation ($kg/m^2/an$)	**22**	36	80	180
Pression atmosphérique* (mbar)	**632**	655	691	744
Localisation	**78° 28' S 106°48' E**	74°39' S 124°1' E	90 ° S	68°10' S 137°35' E
Altitude* (m)	**3471**	3240	2835	2053
Référence	**(Barnola et al. 1991)**	(Alley 1980)	(Gow 1968)	(Martinerie et al. 1992)

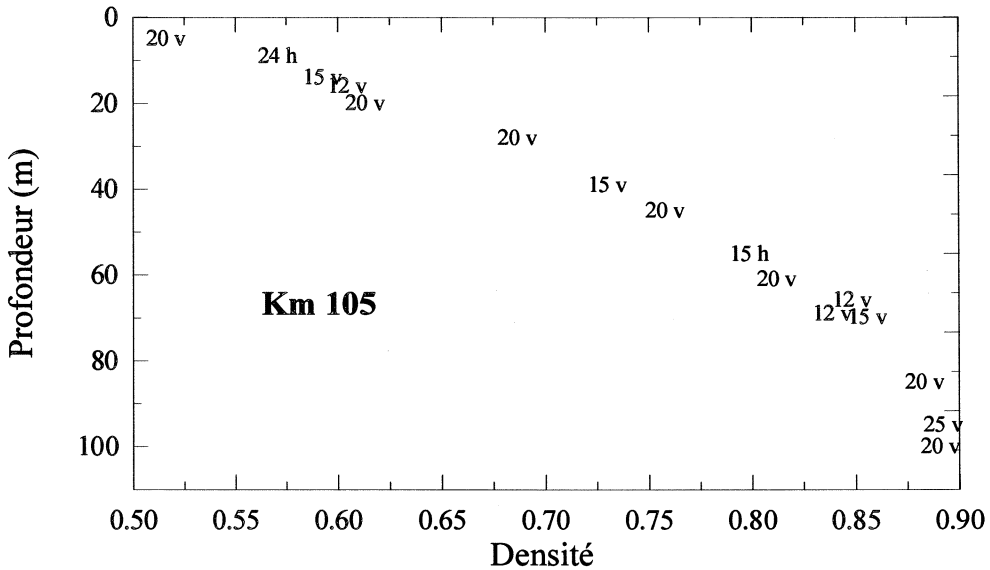
Mizuho	**Summit**	**Km200**	**Byrd**	**D47**
-34.5	-31	**-30**	-28.3	-25.8
70	210	**207**	160	258
732	665	**782**	806	817
70°40' S 44°15' E	72°36' N 37°36' W	**200km de Mirny sur axe Mirny-Vostok**	80° S 120° W	67°23' S 138°47' E
2256	3155	**1906**	1530	1490
(Suzuki et al. 1978)	(Schwander et al. 1993)	**(Martinerie et al. 1994)**	(Gow 1968 ; 1971)	(Barnola et al. 1995)

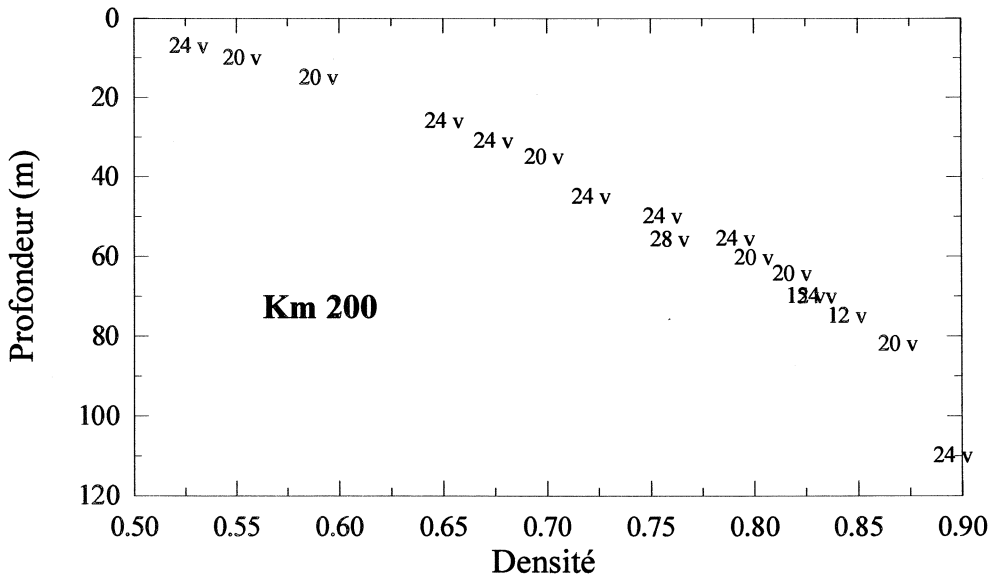
Siple	**Site 2**	**Km105**	**De08**	**Col du Dôme**
-24	-24.1	**-24**	**-19**	**-11**
500	400	**360**	**1200**	**3000**
✔	800	**847**	**845**	**625**
75°55' S 83°55' W	76° 59' N 56° 04' W	**105 km de Mirny sur axe Mirny-Vostok**	**66°43' S 113°11' E**	**45°51' N 6°51' E**
1054	2000	**1302**	**1250**	**4300**
(Schwander et Stauffer 1984)	(Langway 1967)	**(Martinerie et al. 1994)**	**(Etheridge et Wookey1989)**	**(Vincent et al. 1997)**

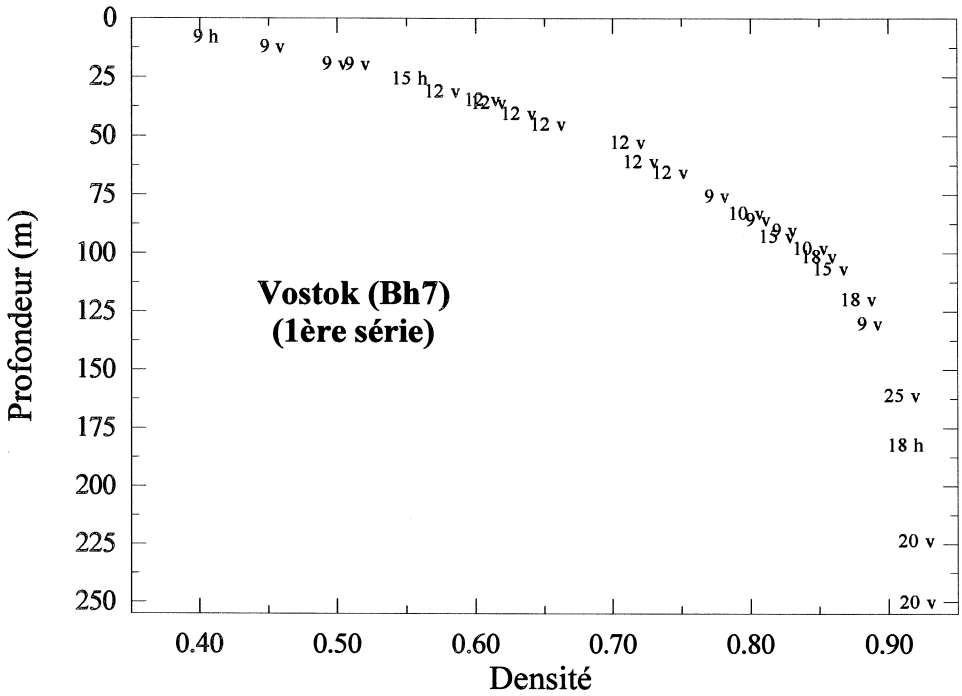
Annexe B

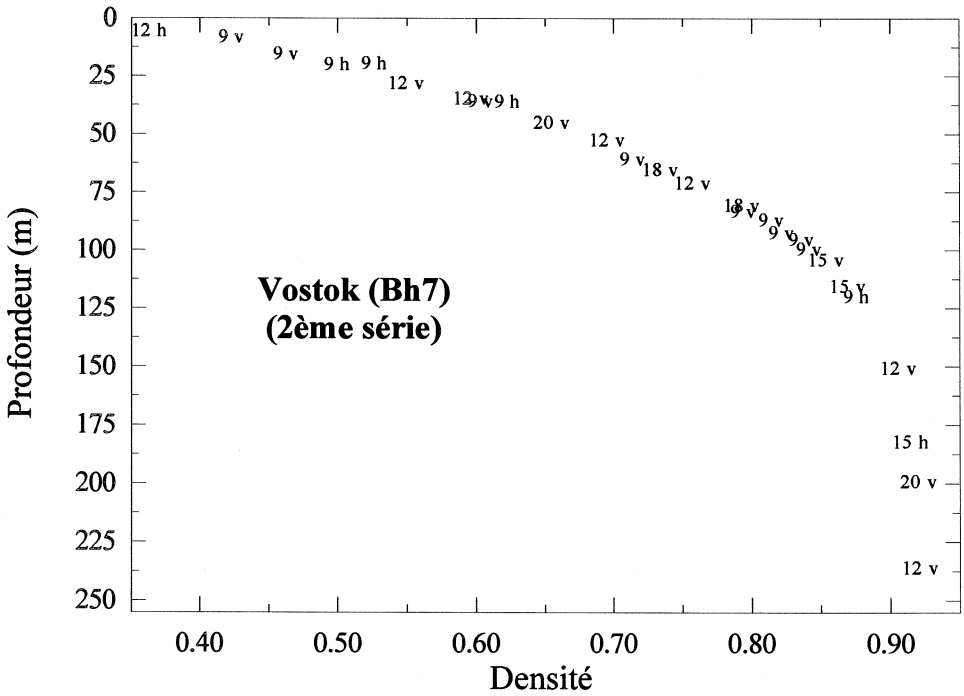
Bilan des images de la structure du névé réalisées sur les sites de Vostok (Bh7), Km105 et Km200.

Les figures ci-dessous regroupent la répartition en densité de l'ensemble des photographies de structure réalisées pendant la saison 1994-1995 sur les échantillons provenant de trois sites différents : Vostok (Bh7), Km105 et Km200. Les chiffres indiquent le nombre de négatifs contigus permettant de reconstruire un champ d'analyse (cf chapitre II § II.2), et les lettres (v ou h) indiquent si la lame est verticale ou horizontale.






Vostok (Bh7)
(1ère série)
Profondeur (m)
Densité
0
25
50
75
100
125
150
175
200
225
250
0.40
0.50
0.60
0.70
0.80
0.90


Vostok (Bh7)
(2ème série)
Profondeur (m)
Densité
0
25
50
75
100
125
150
175
200
225
250
0.40
0.50
0.60
0.70
0.80
0.90

Annexe C

Discrétisation et résolution numérique des équations différentielles du modèle de transport des gaz.

C.1 Conservation de la quantité d'air

La résolution des équations de conservation de l'air dans les pores (VI.2) ou dans les bulles (VI.3) ne présente pas de difficultés particulières. Les variables $q_{air}(z)$, $q^b_{air}(z)$, $w(z)$, $P_{air}(z)$ ne dépendent pas du temps, les profils de ces variables sont donc calculés une fois au début de la modélisation.

➜ $q_{air}(z)$ est obtenu par l'équation de la colonne d'air hydrostatique :

$$\frac{c_{air}(z)}{c_{air}(0)} = \exp\left(\frac{M_{air} g z}{RT}\right)$$

$$et \quad q_{air}(z) = c_{air}(z)\, f(z)$$

➜ $P_{air}(z)$ ne dépend que des paramètres de structure (voir équation 2') et de $q_{air}(z)$, $P_{air}(z)$ peut donc être calculée très facilement.

L'équation (VI.2) permettant de calculer la vitesse du courant d'air est résolue à l'aide d'un schéma "amont" classique:

$$\frac{F_{i+1} - F_i}{\Delta z} + P_{air_{i/2}} = 0$$

$$Avec \quad F_i = q_{air_i}\, w_i$$

L'équation (VI.3) permettant de calculer $q^b_{air}(z)$ (ou la pression dans les bulles) est résolue de façon identique, avec le même schéma de discrétisation.

C.2 Conservation de la quantité de gaz trace

➜ L'équation la plus complexe à résoudre numériquement est l'équation de conservation de la quantité de gaz trace dans les pores (VI.4). Nous avons utilisé la méthode de résolution numérique d'une équation de diffusion proposée dans la thèse d'état de C.Ritz (1989).

L'équation VI.4 peut s'écrire sous la forme :

$$\frac{\partial q}{\partial t} = D\frac{\partial^2 q}{\partial z^2} + \alpha(z)\frac{\partial q}{\partial z} + \beta(z)q$$

$$Avec \quad \alpha(z) = \frac{\partial D}{\partial z} - D\left(\frac{Mg}{RT} + \frac{1}{f}\frac{\partial f}{\partial z}\right) - w$$

$$\beta(z) = -D\frac{\partial}{\partial z}\left(\frac{1}{f}\frac{\partial f}{\partial z}\right) - \frac{\partial D}{\partial z}\left(\frac{Mg}{RT} + \frac{1}{f}\frac{\partial f}{\partial z}\right) + \frac{v\varepsilon}{f}\frac{\partial}{\partial z}\left(\frac{f}{\varepsilon}\right) - \frac{\partial w}{\partial z} - \lambda$$

L'équation est discrétisée suivant un schéma implicite classique afin de limiter les problèmes de stabilité numérique. Cette méthode est stable et convergente avec des pas de temps et d'espace beaucoup plus importants que ceux imposés par l'utilisation d'une méthode explicite. Le temps de calcul s'en trouvera sensiblement réduit (environ d'un facteur 1000) ; ceci nous permettra de passer de très nombreuse fois dans le modèle direct lors des reconstructions par méthode de contrôle sans que le temps de calcul soit prohibitif.

Nous noterons q^j_i la quantité au noeud spatial i, et au pas de temps j. Δt est le pas de temps et Δz est le pas d'espace. A un pas de temps j donné q^j_i est supposé connu pour tout i. Suivant le schéma implicite, la dérivée temporelle est prise en arrière et les dérivées spatiales sont prises au pas de temps j+1.
La forme discrétisée de notre équation s'écrit alors :

$$\frac{q_i^{j+1} - q_i^j}{\Delta t} = D_i \frac{q_{i+1}^{j+1} - 2q_i^{j+1} + q_{i-1}^{j+1}}{\Delta x^2} + \alpha_i \frac{q_{i+1}^{j+1} - q_{i-1}^{j+1}}{2\Delta x} + \beta_i q_i^{j+1}$$

La quantité de gaz en (i ; j+1) s'exprime à partir des quantités en (i+1 ; j+1) et (i-1 ; j+1), la résolution de l'équation de conservation revient donc à la résolution d'un système d'équation linéaire tridiagonale pouvant s'écrire sous la forme matricielle suivante :

$$\begin{bmatrix} 1 & 0 & 0 & . & . & . & . & 0 \\ -\frac{D_1}{\Delta x^2}+\frac{\alpha_1}{2\Delta x} & \frac{1}{\Delta t}+\frac{2D_1}{\Delta x^2}-\beta_1 & \frac{D_1}{\Delta x^2}+\frac{\alpha_1}{2\Delta x} & 0 & . & . & . & 0 \\ 0 & . & . & . & . & . & . & . \\ . & 0 & -\frac{D_i}{\Delta x^2}+\frac{\alpha_i}{2\Delta x} & \frac{1}{\Delta t}+\frac{2D_i}{\Delta x^2}-\beta_i & \frac{D_i}{\Delta x^2}+\frac{\alpha_i}{2\Delta x} & 0 & . & 0 \\ . & . & . & . & . & . & . & 0 \\ 0 & . & . & . & . & . & 0 & 1 \end{bmatrix} \begin{bmatrix} q^{j-1_1} \\ . \\ . \\ q^{j-1_i} \\ . \\ . \\ q^{j-1_n} \end{bmatrix} = \begin{bmatrix} j_1 c^{j-1_s} \\ . \\ . \\ \frac{q^{j_i}}{\Delta} t \\ . \\ . \\ 0 \end{bmatrix}$$

Cette équation matricielle est résolue par une méthode d'Adams.

➜ L'équation de conservation du gaz dans les bulles permettant le calcul de q^b est résolue avec un schéma implicite "amont" (car il n'y a qu'une seule condition limite en surface) :

$$(q^b)_i^j = \frac{1}{v_i + \frac{\Delta z}{\Delta t}} \left(v_{i-1} \, (q^b)_{i-1}^j + \frac{\Delta z}{\Delta t} \, (q^b)_i^{j-1} + P_i^j \right)$$

Annexe D

Base de données pour le calcul des coefficients de diffusion moléculaire d'un mélange binaire de gaz.

D1. Paramètres de collision basés sur la théorie cinétique des gaz et une compilation de mesures expérimentales. (Bzowski et al. 1990)

Les valeurs des paramètres suivants, ainsi que la formule permettant le calcul de l'intégrale de collision pour la diffusion sont issues de (Bzowski et al. 1990). Nous nous limiterons aux gaz utilisés pour notre modélisation.

	N_2	O_2	CO_2	CH_4	SF_6	NO
N_2	98.4	108.8	155	125	121.2	110.8
O_2	108.8	121.1	168.8	136.8	127.6	122.9

	CO	N_2O	Ar	Kr	Xe
N_2	98.4	161.4	117.7	139.4	153.93
O_2	108.7	175.9	130.9	152.8	171.7

Tableau D1 : ε_{ij}/k (K)

	N_2	O_2	CO_2	CH_4	SF_6	NO
N_2	0.3652	0.3529	0.3711	0.3687	0.4521	0.3562
O_2	0.3529	0.3407	0.3596	0.3569	0.4409	0.3441

	CO	N_2O	Ar	Kr	Xe
N_2	0.3652	0.3676	0.3499	0.3610	0.3778
O_2	0.3529	0.3561	0.3378	0.3492	0.3665

Tableau D2 : σ_{ij} (nm)

➜ Expression empirique de l'intégrale de collision réduite pour la diffusion (valide pour $1 < T^* < 10$)

$$\begin{aligned}\Omega_{ij}^* = \exp[&0.295402 - 0.510069(\ln T_{ij}^*) \\ &+ 0.189395(\ln T_{ij}^*)^2 \\ &- 0.045427(\ln T_{ij}^*)^3 \\ &+ 0.0037928(\ln T_{ij}^*)^4]\end{aligned}$$

$$Avec \quad T_{ij}^* = \frac{kT}{\epsilon_{ij}}$$

D2. Approximation empirique des paramètres de collision pour les couples gazeux peu ou pas étudiés expérimentalement.

Cette partie de l'annexe, reprend la méthode de calcul empirique des coefficients de diffusion décrite dans (C.E.H.: Perry et Chilton 1973). Elle doit permettre de calculer une valeur approximative des coefficients de diffusion pour de nombreux couples gazeux non étudiés expérimentalement et non répertoriés dans les compilations de données décrites précédemment.

Gilliland (1934) propose la même forme d'équation que VI.6 (cf chapitre VI. § III.2.1) pour le calcul du coefficient de diffusion en considérant le modèle des sphères rigides pour la quantification des chocs intermoléculaires ($\Omega^* = 1$ ➜ $\Omega = \pi\sigma^2$ correspond à la surface de collision). La valeur de la surface de collision est calculée à partir des volumes moléculaires des deux gaz.

$$D_{ij} = \frac{3}{8}\left[\left(\frac{m_i + m_j}{m_i m_j}\right)\frac{kT}{\pi}\right]^{1/2}\frac{kT}{P}\frac{1}{\left(V_i^{1/3} + V_j^{1/3}\right)^2}$$

Avec V_i : *Volume moléculaire de i*

Le volume moléculaire correspond au volume en m^3 occupé par 10^3 moles de l'espèce en phase liquide à son point d'ébullition. Pour les molécules dont le volume moléculaire n'est pas connu, il est possible de le calculer à partir de la loi d'additivité des volumes moléculaires. Il suffit pour cela d'additionner les volumes atomiques tabulés et repris ci-dessous, pour les différents atomes composant la molécule étudiée.

Atome	Volume atomique $m^3/kmol$	Atome	Volume atomique $m^3/kmol$
N		**Cl**	
Amine primaire	0.0105	position terminal R-Cl	0.0216
Amine secondaire	0.0120	position intermédiaire	0.0246
O		**F**	0.0087
double liaison	0.0074		
aldehyde ou cétone	0.0074		
methyl-ester	0.0091		
ethyl-ester	0.0099		
autres esters	0.0110		
acides	0.0120		
avec S, P, N	0.0083		
H	0.0037	**P**	0.0270
C	0.0148	**S**	0.0256

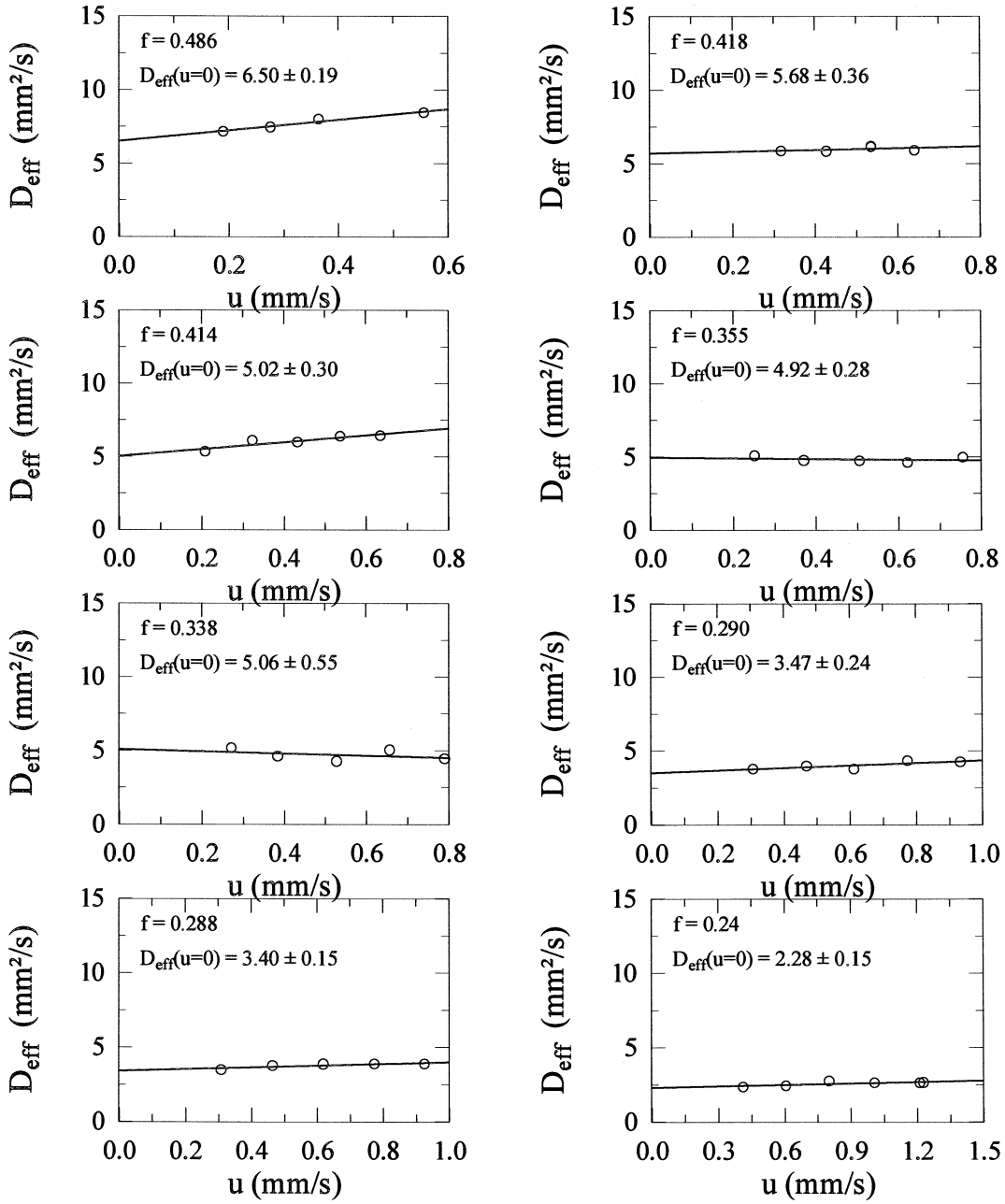
Tableau D.3 : Volume molaire atomique d'après (C.E.H.).

Une fois le calcul du volume moléculaire effectué, il reste à calculer le coefficient de diffusion de cette molécule dans l'air grâce à l'équation précédente et au volume moléculaire de l'air : 0.0299 $m^3/kmol$. Pour nos études actuelles dans le névé, nous avons eu recours à cette méthode de calcul pour les CFC et CCl_4. Les résultats numériques sont dans le tableau VI.2.

Annexe E

Résultats des mesures des coefficients de diffusion effectifs en fonction de la vitesse du gaz porteur.

➜ Mesures à travers les échantillon de névé de Vostok (diffusion de SF_6 dans N_2).



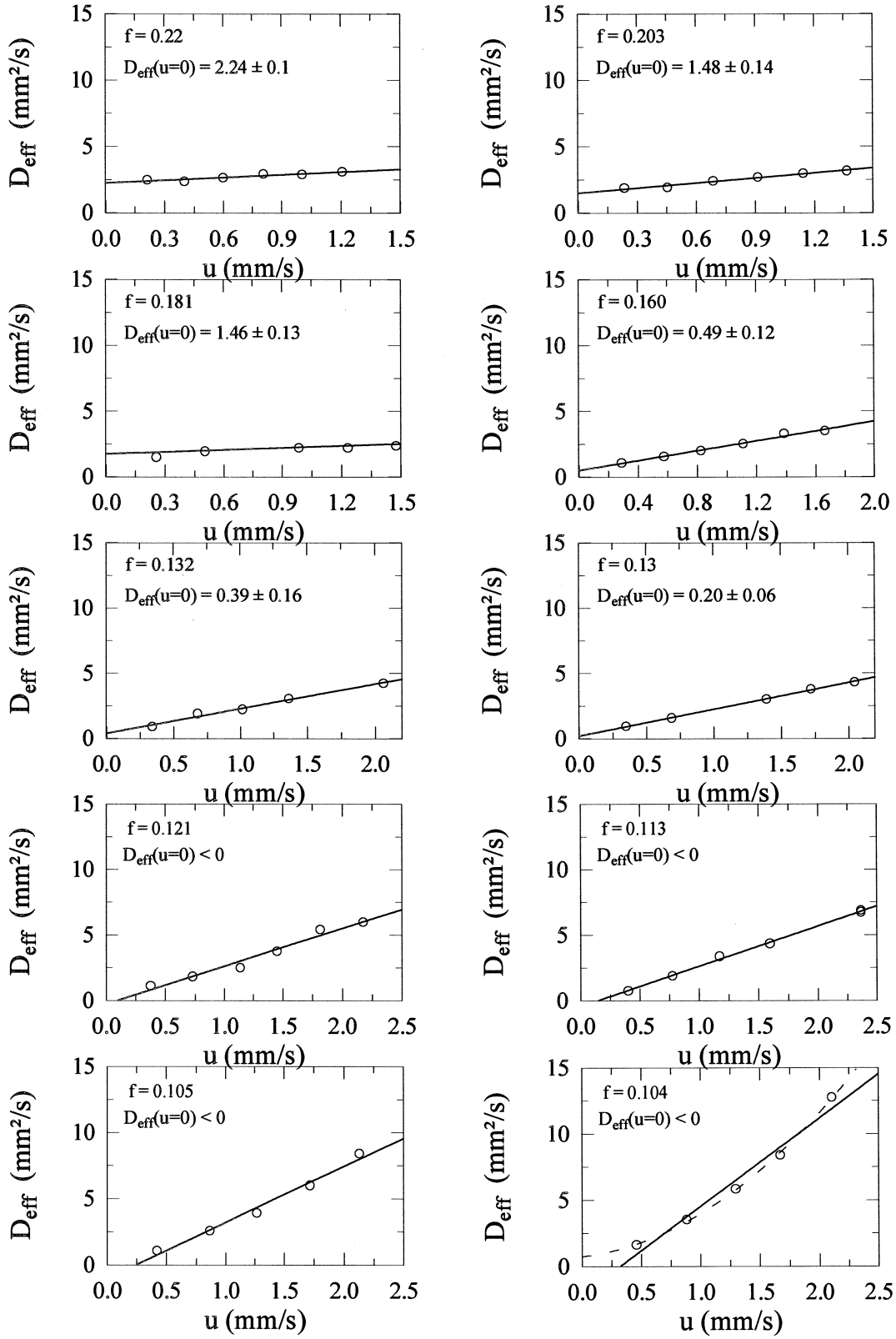
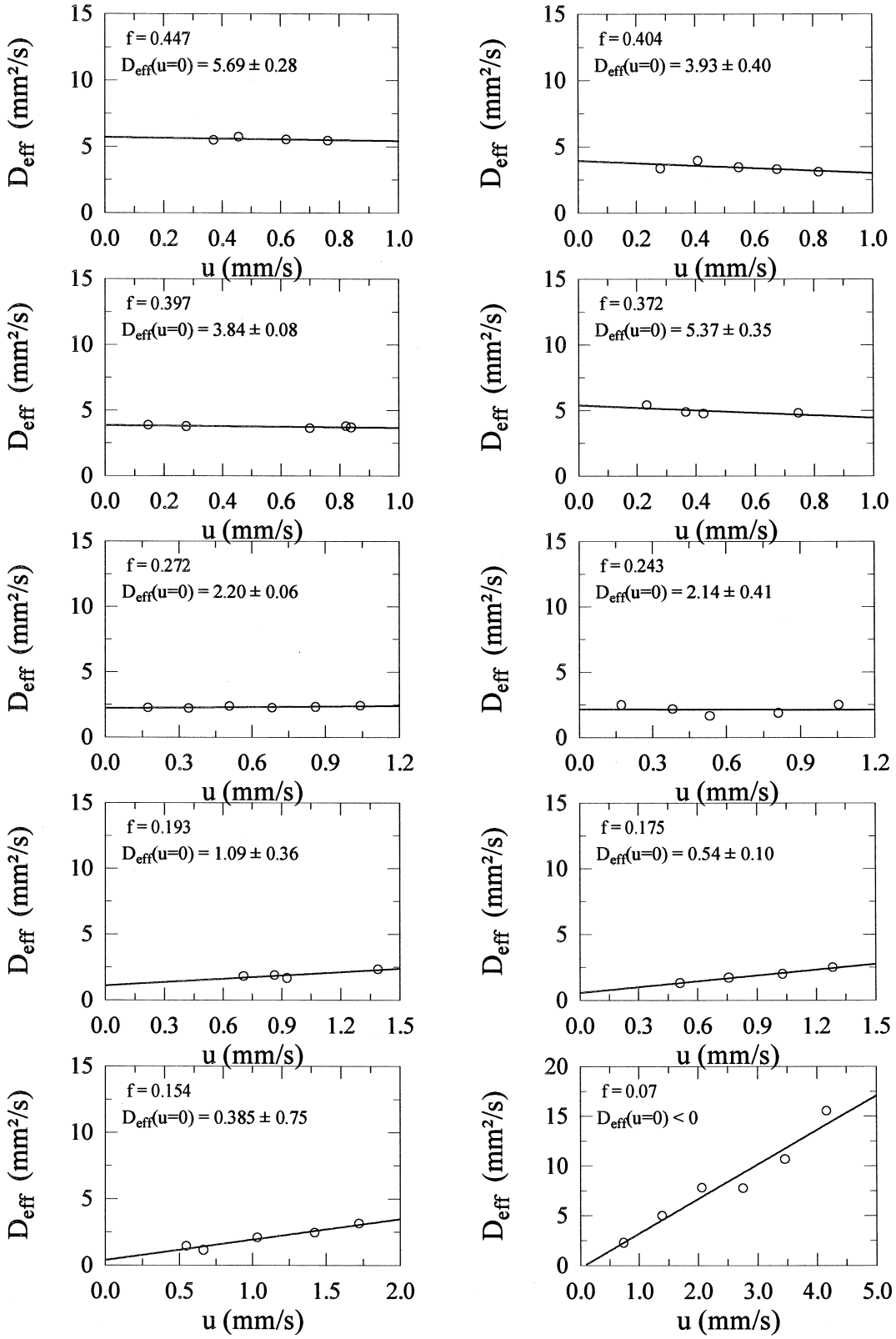
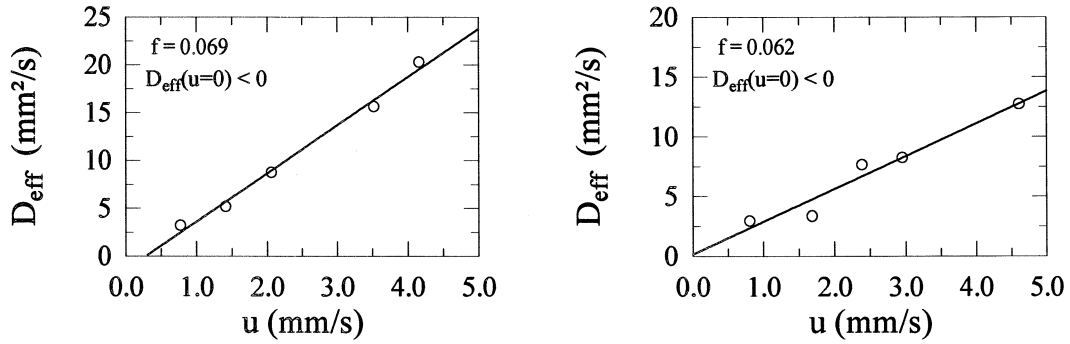


Figure E.1 : *Mesures des coefficients de diffusion effectifs à travers des échantillons de névé de Vostok en fonction de la vitesse (u) du gaz porteur dans les pores et pour différentes porosité ouverte (f). Droite de régression linéaire et extrapolation de D_{eff} à vitesse nulle.*

➡ Mesures à travers les échantillons du Col du Dôme (mise au point de la méthode expérimentale)

+ Mesures avec SF_6 dans N_2 :





+ Mesures avec CO_2 dans N_2 :

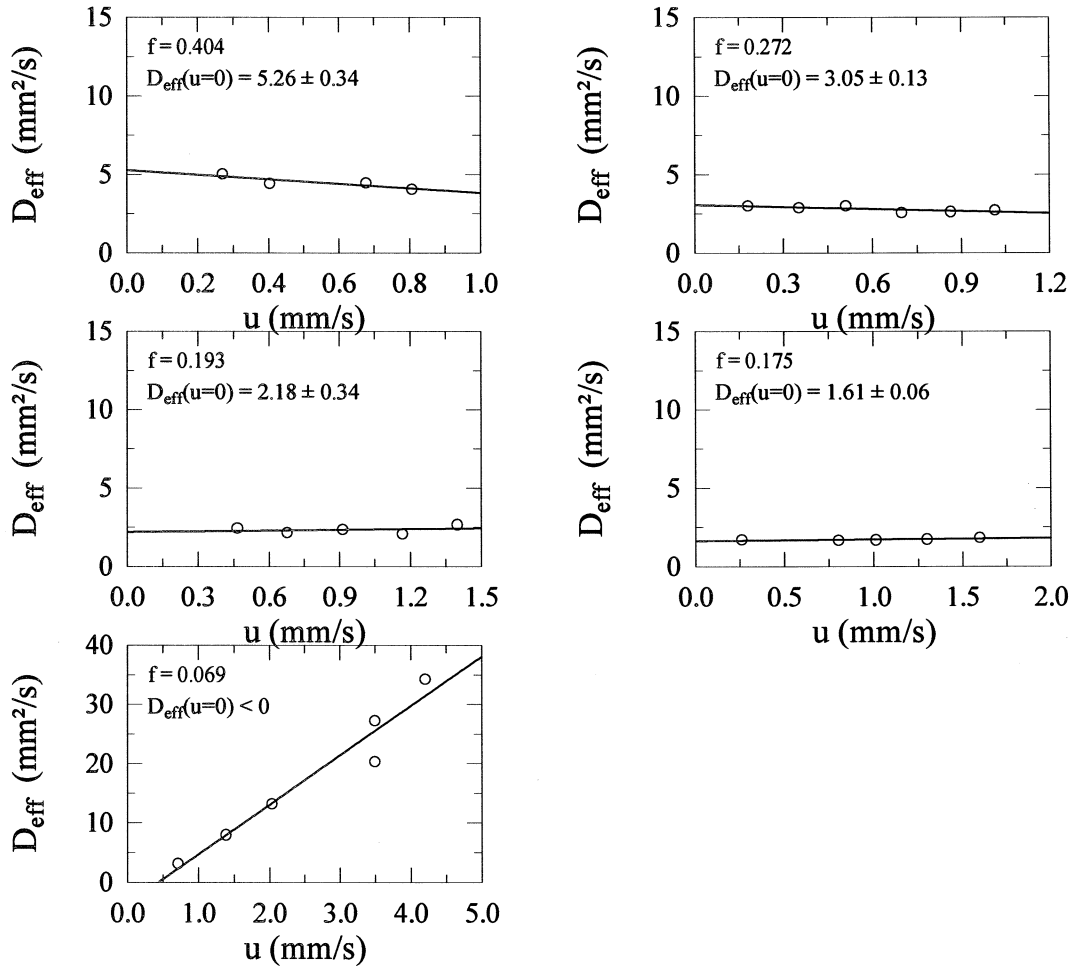


Figure E.2 : *Mesures des coefficients de diffusion effectifs à travers des échantillons de névé du col du dôme en fonction de la vitesse (u) du gaz porteur dans les pores et pour différentes valeurs de la porosité ouverte (f). Droite de régression linéaire et extrapolation de D_{eff} à vitesse nulle.*

Remarque : les vitesses (u) du gaz dans les pores, portées en abscisse, ont été déduites des mesures du débit du gaz porteur et de la porosité ouverte des échantillons.

Annexe F

Reconstruction par méthode inverse des variations atmosphériques des gaz traces mesurés dans le névé et la glace bulleuse.
(Article soumis au JGR le 02/97)

RECONSTRUCTING RECENT ATMOSPHERIC TRACE GAS CONCENTRATIONS FROM POLAR FIRN AND BUBBLY ICE DATA BY INVERSE METHODS

Vincent ROMMELAERE, Laurent ARNAUD and Jean-Marc BARNOLA

Laboratoire de Glaciologie et Géophysique de l'Environnement du CNRS, BP96,
38402 Saint Martin d'Hères cedex, FRANCE

F.1 ABSTRACT

We present a method to extract the atmospheric signal in trace gas mixing ratio from firn and bubbly ice measurements. This method, validated with data from Antarctic sites (Vostok and DE08), includes a numerical model that simulates air transport in the firn, and inverse theory. We particularly focus here on the atmospheric CH_4 reconstruction, but the method can be extensively applied to reconstruct recent evolution of any trace gas elemental or isotopic composition measured in firn and ice, that has no chemical interaction with solid H_2O. This study also provides useful information about the effective diffusity-porosity relationship and quantifies the smoothing effect due to gas diffusion in firn and pore closure, showing the typical time periods of events that are filtered by the firn and that cannot be observed in the gas record of ice cores.

F.2 INTRODUCTION

Gases trapped in polar ice sheet bubbles provide a unique record of past atmospheric composition, but these gases can be up to several thousand years younger than the surrounding ice (Schwander and others, 1993). This lag is primarily due to the trapping of air into bubbles around the firn-ice transition depth, typically between 50 and 110 metres (Schwander and Stauffer, 1984), and also to the transport rate of the different gases through the firn. This transport rate depends both on the firn and on the gas, through its mass and molecular diffusivity. The composition of air enclosed into the bubbles should then be slightly different

from its initial atmospheric composition, when the atmospheric composition is changing at the ice sheet surface.

To assess the time necessary for each gas to move down from the surface to the close-off, we have developed a numerical model that computes air movements in the pores still connected with the surface (open porosity) of the firn. The main unknown of this model is the relationship between the gas molecular diffusity and its effective diffusivity in the firn, which is linked with the open porosity and tortuosity of the pores. To calibrate this effective diffusivity, we chose a trace gas for which the recent atmospheric evolution is well known, typically carbon dioxyde, and we use an inverse method to reduce differences between the model results and the observations for this trace gas. Once the effective diffusivity is calibrated for carbon dioxyde, the mixing ratio of any gas in the firn can be computed using molecular diffusivity ratios. The model is then applied in "inverse mode" with firn and bubby ice measurements, to determine the most plausible methane atmospheric scenario.

The aim of this study is to provide an objective means to reconstruct the atmospheric variations in trace gases from measurements in firn and bubbly ice. A further goal is to model the type of the atmospheric events that could have been filtered by firn diffusion, and that could not be seen in ice core data. Thus, this theoritical analysis may help in chosing appropriate sites of observations, depending on what kind of atmospheric event we want to look at.

F.3 NOTATIONS

z	vertical coordinate (m).
t	time coordinate (s).
a_s	surface accumulation ($kg.m^{-2}.s^{-1}$)
$c(z,t)$, $c_{air}(z,t)$	trace gas and air concentration in the open pore space ($mol.m^{-3}$)
$c^b(z,t)$, $c^b_{air}(z,t)$	trace gas and air concentration in the bubbles ($mol.m^{-3}$)
$c_s(t)$	atmospheric trace gas concentration ($mol.m^{-3}$)
$D(z)$	effective diffusivity ($m^2.s^{-1}$) -depends both on the gas and on the firn structure-
$f(z)$	open porosity of the firn
g	gravity acceleration (9.81 $m.s^{-2}$)
G, G^b	Data kernel of the forward model (for open pores or bubbles) used to describe the unit response of the firn
I, I_s	performance index used for effective diffusivity or scenario reconstruction

$J(z,t)$	trace gas downward flux ($mol.m^{-2}.s^{-1}$)
M, M_{air}	trace gas and air molecular mass ($kg.mol^{-1}$)
$m^{meas}(z)$	mixing ratio measured in pores or bubbles (trace gas concentration over air concentration)
MIX, MIX^b	column vectors containing discrete values of trace gas mixing ratio in open pores or in the bubbles
MIX_s	column vector containing discrete values of atmospheric trace gas mixing ratio
Mu	column vector containing discrete values of the Lagrange multiplier vector
$P(z,t)$, $P_{air}(z,t)$	number of trace gas (or air) moles trapped in the bubbles by second for a unit volume ($mol.m^{-3}.s^{-1}$). If trapping occurs, this quantity is strictly positive
$q(z,t)$, $q_{air}(z,t)$	number of trace gas (or air) moles in the open pore space ($mol.m^{-3}$). This quantity is equal to the product of corresponding concentration by the open porosity.
$q^b(z,t)$, $q^b_{air}(z,t)$	number of trace gas (or air) moles in the bubbles ($mol.m^3$). This quantity is equal to the product of corresponding concentration by the closed porosity.
Q	column vector containing discrete values of $q(z,t)$
R	gas constant (8.314 $J.mol^{-1}.K^{-1}$)
Res	Model resolution matrix
T	absolute firn temperature (K)
$v(z)$	vertical velocity of firn layers ($m.s^{-1}$)
$w(z)$	air velocity in the firn ($m.s^{-1}$)
z_f	depth of the end of the close-off region, where open porosity is identically zero (m)
A, B, Y	work matrices (see appendix for definition of A and B)
a, a', a'', b, α, β	work parameters (see appendix for definition)
Γ^{-g}	generalized inverse matrix.
Δt, Δx	time and space step used in the discretization

$\epsilon(z)$	total firn porosity
ϕ, γ, ζ	work parameters (defined in text)
λ	radioactive decay of the trace gas (s^{-1})
$\mu(z,t)$	Lagrange multiplier vector ($mol^{-1}.m^3.s$)
$\rho(z)$	firn density ($kg.m^{-3}$)

F.4 THE FORWARD MODEL

Figure 1 shows the different air and trace gas flux that contribute to the air composition in open pores and in the bubbles. The firn is divided into three zones, the well mixed zone where air can be mixed by winds, atmospheric pressure variations or thermal gradients, the diffusion zone, where air movements are limited by the diffusion and the close-off zone where air begins to be trapped into bubbles. The upper boundary of the modelled zone is just beneath the well mixed zone where air is supposed to have the atmospheric compostion (Sowers et al, 1992). According to $\delta^{15}N$ and $\delta^{18}O$ firn measurements this zone does not exists at DE08 (Trudinger et al, 1997) and is 13 metres deep at Vostok (Bender et al. 1994). In the diffusion zone, gases diffuse in the open pore space (3), and, since they are affected by gravitation, their entrainments to the deeper parts depend on their molecular mass (4). In the close off zone, due to the bubbles closure, some air is removed from the system and this advection has to be fed in the firn upper part by a downward flux in open pores (1). Previous models (Schwander et al, 1993 and Trudinger et al, 1997) are based on pure molecular diffusion and take the gravity into account. In both models the effect of bulk motion (or air advection) is introduced by adding an air flux that has the vertical velocity of the firn layers, as if interactions with pore walls were important.

The model presented here accounts for the same physical processes, but conservation equations are written rigourously, for the air and the trace gas, in open and closed pores. This leads to a set of four differential equations that are treated simultaneously. The main assumption used to develop this theoritical calculation is that the climatic (temperature and accumulation) and firn structural variables are time independent and set to their present day measured values. These assumptions restrict our analysis to the interpretation of stable climatic periods. The time and depth independence of firn temperature is consistent with direct observations in polar firn for depth below 10 m (Dalrymple and others, 1966), but may not valid above where seasonnal variations can be important.

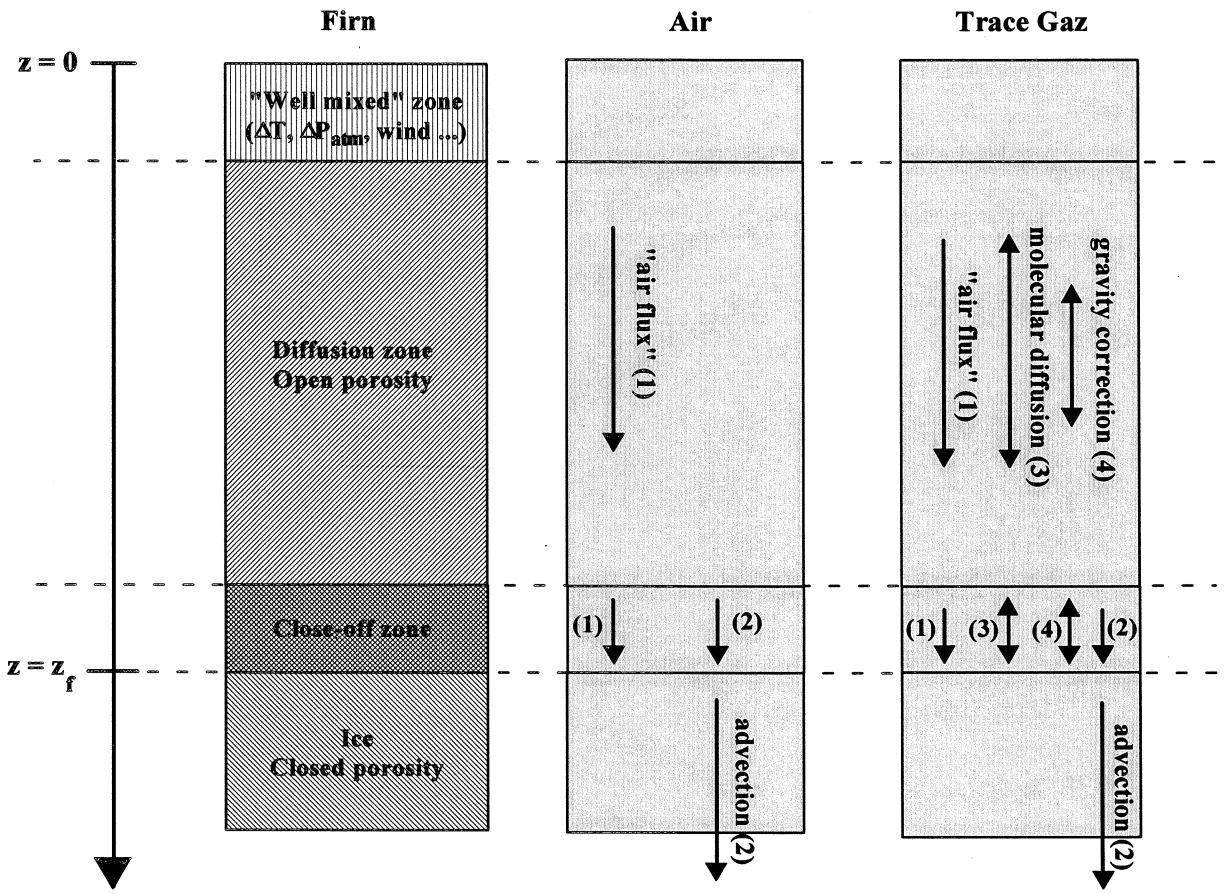


Figure F.1: schematical view of the polar firn and physical processes that are accounted for in the forward model.

F.4.1 Conservation equations

- ice conservation

All the equations presented below are written in Eulerian coordinates, the vertical axis is oriented downward, and its origin is the firn surface (see fig 1). The continuity equation (or ice conservation equation) in this axis system can be written :

$$\frac{\partial \rho}{\partial t} + \frac{\partial \rho v}{\partial z} = 0 \qquad \textbf{(1)}$$

Under the assumption of firn structure stationarity, this equation can be easily integrated :

$$\rho v = a_s \qquad \textbf{(2)}$$

which gives the vertical velocity of firn layers as a function of surface accumulation and density profile.

- air conservation in open porosity

Variations of the air quantity in the open pore space are due to an air flux divergence added to the trapping of air into the bubbles. The air conservation in open porosity is thus described by the following partial differential equation :

$$\frac{\partial q_{air}}{\partial t} + \frac{\partial w q_{air}}{\partial z} + P_{air} = 0 \qquad \textbf{(3)}$$

Air quantity in open porosity can also be assessed using the fact that it is connected to the atmospheric air, by definition of open porosity. It should then be completly described by the barometric equation of an isotherm atmosphere (Gibbs, 1928) :

$$q_{air} = f(z).c_{air}(z=0,t).\exp\left(\frac{M_{air}gz}{RT}\right) \qquad \textbf{(4)}$$

If atmospheric pressure variations are neglected (time scales considered here are much longer than meteorological time scales), air quantity in open pores only depends on depth. Equation (3) then becomes:

$$\frac{\partial w q_{air}}{\partial z} + P_{air} = 0 \qquad \textbf{(5)}$$

This equation shows that air trapping into bubbles has to be balanced by an air flux divergence: this means that air pumping at the firn base creates a downward air flux in the whole firn column. The vertical velocity w of this flux, which depends on the trapping and on the open porosity, is different from the velocity of firn layers (v). We emphasize that this downward flux is not due to interactions between gas molecules and pore walls (as implicitly assumed in previous studies), but is just a consequence of air trapping at the firn bottom. Indeed, interactions beetween molecules and pore walls are almost entirely controlled by the ratio of the mean free path of air molecules (given by gases kinetic theory) over a mean pore diameter, which is negligible (about 10^{-4}) for polar firn.

-trace gas conservation in open porosity

Trace gas conservation in open pores can be computed in a similar manner as the air conservation.

$$\frac{\partial q}{\partial t} + \frac{\partial J}{\partial z} + P + \lambda q = 0 \qquad \textbf{(6)}$$

The main differences are that the considered trace gas may have a radioactive decay (λ) and the trace gas flux has three major components instead of one (see fig 1). The first component is advection with the air

flux, the second is molecular diffusion and the third is a gravity correction.

$$\frac{\partial q}{\partial t} + \frac{\partial}{\partial z}\left(wq - fD\left(\frac{\partial c}{\partial z} - \frac{Mgc}{RT} \right) \right) + P + \lambda q = 0 \qquad (7)$$

The gravitational correction we use here was proposed by Schwander and others (1993). The assumption which underlies is that the velocity of the gravity flux is equal to its value for an isotherm atmosphere in equilibrium. The D coefficient is an effective diffusity which depends both on the firn sructure and on the gas.

- air conservation in the bubbles

As the firn layers go down, their open porosity decreases, as well as their total porosity (see fig 2). This transformation can be divided by mind into two processes: pure densification and pore closure. During pure densification, total porosity decreases and the ratio of open porosity over total porosity remains unchanged (no new bubble is created). On the opposite, during pore closure, total porosity does not change, while open porosity decreases. In this part, we formally write the air conservation in the bubbles during these two stages of firn transformation. In particular, this will allow us to quantify the air trapping effect (P_{air}).

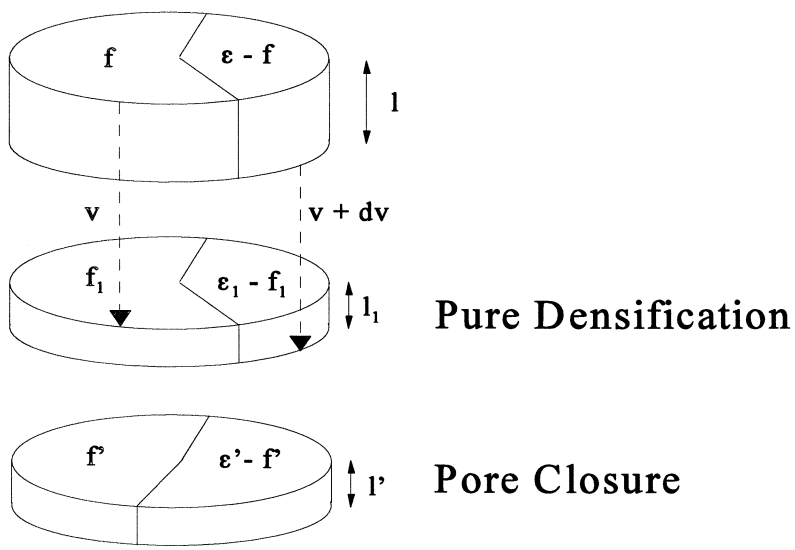


Figure 2: *pure densification and pore closure: as the firn layer go down their total porosity decrease (densification) and the ratio of closed porosity relative to total porosity increases. During the first stage, no exchange between pore air and bubble air occurs, whereas during the second stage pore air is trapped into the bubbles.*

First stage: pure densification (no air exchange between open pores and bubbles).
ϵ, f, l (thickness of the elementary volume), c^b_{air} become ϵ_1, f_1, l_1, c^b_{air1}. Because of the above definition of

pure densification we have:

$$\frac{f_1}{\epsilon_1} = \frac{f}{\epsilon} \quad and \quad l_1 - l = l\frac{\partial v}{\partial z}dt \tag{8}$$

And the air conservation in the bubbles between time t and t+dt simply reduces to:

$$l(\epsilon - f)c^{\,b}{}_{air} = l_1(\epsilon_1 - f_1)c^{\,b}{}_{air1} \tag{9}$$

<u>Second stage</u>: pore closure (air exchange between open pores and bubbles).
ϵ_1, f_1, l_1 become ϵ', f', l'. Total porosity has not changed during this stage, thus:

$$\epsilon' = \epsilon_1 \quad and \quad l' = l_1 \tag{10}$$

To compute the air quantity trapped into bubbles during pore closure, we suppose that a new bubble created at a level z has the same pressure as an open pore at the same level. Air quantity in the bubbles after pore closure is then equal to the air quantity after densification added to the difference in closed volume times air concentration in open porosity:

$$l'(\epsilon' - f')c^{\,b}{}_{air}{}' = l_1(\epsilon_1 - f_1)c^{\,b}{}_{air1} + l'(\epsilon' - f' - (\epsilon_1 - f_1))c_{air_1} \tag{11}$$

Elementary manipulations are performed on this equation to get rid of intermediate subscripts 1:

$$(\epsilon' - f')c^{\,b}{}_{air}{}' = \frac{(\epsilon - f)c^{\,b}{}_{air}}{1 + \frac{\partial v}{\partial z}dt} + \left(\frac{f\epsilon'}{\epsilon} - f'\right)c_{air_1} \tag{12}$$

Since the time step dt chosen here is infinitely small, all the variables at the end of the second stage should be very close to their initial values at the beginning of pure densification. Thus, we can make a Taylor expansion of the first order on the quantities with a superscript'. For instance, f' becomes f+df. By neglecting all the second order terms in equation (12), we obtain:

$$d\left[(\epsilon - f)c^{\,b}{}_{air}\right] = -(\epsilon - f)c^{\,b}{}_{air}\frac{\partial v}{\partial z}dt + \left(\frac{fd\epsilon}{\epsilon} - df\right)c_{air} \tag{13}$$

We divide the left and right hand side by dt, and use the following relationship that links Lagragian derivatives to Eulerian derivatives for any function ϕ.

$$\frac{d\phi}{dt} = \frac{\partial\phi}{\partial t} + v\frac{\partial\phi}{\partial z} \tag{14}$$

We additionally use the stationarity of the firn structure and equation (13) becomes, in Eulerian coordinates:

$$\frac{\partial\left[(\epsilon - f)c^{b}_{air}\right]}{\partial t} + \frac{\partial\left[v(\epsilon - f)c^{b}_{air}\right]}{\partial z} = -vc_{air}\epsilon\frac{\partial\left[\frac{f}{\epsilon}\right]}{\partial z} \tag{15}$$

If we had considered pore closure first and pure densification afterwards, the same reasonning would have lead to exactly the same final equation. The first term in the left hand side of equation (15) represents temporal derivatives of air quantity in the bubbles: because of the independance of structural parameters and climatic variables, this term vanishes. The second term is the divergence of an air flux by advection with the bubbles and the right hand side is an air quantity taken from the pores added to the bubbles. We can easily identify this latter term with the air trapping effect (P_{air}) used to determine the air flux velocity (w) in the open pores. The fimal form of air conservation in the bubbles simplifies to:

$$\frac{\partial\left[vq^{b}_{air}\right]}{\partial z} = -vq_{air}\frac{\epsilon}{f}\frac{\partial\left[\frac{f}{\epsilon}\right]}{\partial z} \tag{16}$$

To develop the trace gas conservation equation in the bubbles, we use exactly the same technique, and this leads to a very similar equation.

- Summary of model equations with their boundary conditions

$$\begin{aligned}
&(a) && \frac{\partial wq_{air}}{\partial z} - vq_{air}\frac{\epsilon}{f}\frac{\partial}{\partial z}\left[\frac{f}{\epsilon}\right] = 0 \\
&(b) && wq_{air}(z=z_f) = 0 \\
&(c) && \frac{\partial q}{\partial t} + \frac{\partial}{\partial z}\left[-fD\left(\frac{\partial}{\partial z}\left(\frac{q}{f}\right) - \frac{Mgq}{fRT}\right) + wq\right] - vq\frac{\epsilon}{f}\frac{\partial}{\partial z}\left[\frac{f}{\epsilon}\right] + \lambda q = 0 \\
&(d) && q(z=0,t) = f(z=0)c_s(t) \;\; ; \;\; q(z=z_f,t) = 0 \;\; ; \;\; q(z,t=0) = f(z)c_s(t=0) \\
&(e) && \frac{\partial\left(vq^{b}_{air}\right)}{\partial z} + vq_{air}\frac{\epsilon}{f}\frac{\partial}{\partial z}\left[\frac{f}{\epsilon}\right] = 0 \\
&(f) && q^{b}_{air}(z=0) = 0 \\
&(g) && \frac{\partial q^{b}}{\partial t} + \frac{\partial(vq^{b})}{\partial z} + vq\frac{\epsilon}{f}\frac{\partial}{\partial z}\left[\frac{f}{\epsilon}\right] + \lambda q^{b} = 0 \\
&(h) && q^{b}(z=0) = 0 \;\; ; \;\; q^{b}(z,t=0) = (\epsilon - f)c_s(t=0)
\end{aligned} \tag{17}$$

Equations (17- a, b) are used to compute the air flux velocity (w), (17-c, d) computes the trace gas quantity profiles (q) in open pore space, (17- e, f) calculates air quantity (q^b_{air}) in the bubbles and, (17-g, h) are used to determine trace gas quantity in the bubbles. The number of boundary conditions depends on the type of the differential equation. A parabolic equation such as eq (17-c) needs three boundary conditions in the (z-t) plane, whereas an ordinary differential equation of the first order, such as eq (17-e) only needs one. The discretized form of equations (17) is given in appendix. It takes less than one second of CPU time on a HP 9000 to integrate these conservation equations over 200 years.

The differences with previous modelling studies (Schwander and others, 1989, Trudinger and others, 1997) are numerous. First, the trapping (P, P_{air}) is explicitly taken into account in the conservation equations. This calculation shows that a downward air flux with a different velocity than firn layers has to be introduced in the equations. Furthermore, the evaluation of this trapping is used to compute mixing ratios in firn and in bubbly ice simultaneously. Secondly, a special effort was made to find the most rigorous boundary conditions associated with the problem. At last, the numerical scheme described in appendix is numerically stable for large time steps and is 100 to 1000 times faster than the algorithms used in the two previous models.

F.4.2 Forward model tests

At this stage, we emphasize that the effective diffusivity is not well known. So, in this part, we try to assess quantitative results that do not depend on effective diffusivity, and the qualitative model behaviour with simple academic tests. In the following experiments, open and closed porosity of DE08-2 and Vostok firn are inputs of the model. These structural variables were measured by Barnola and others (in preparation) and Fig 3 shows the spline fits that are used.

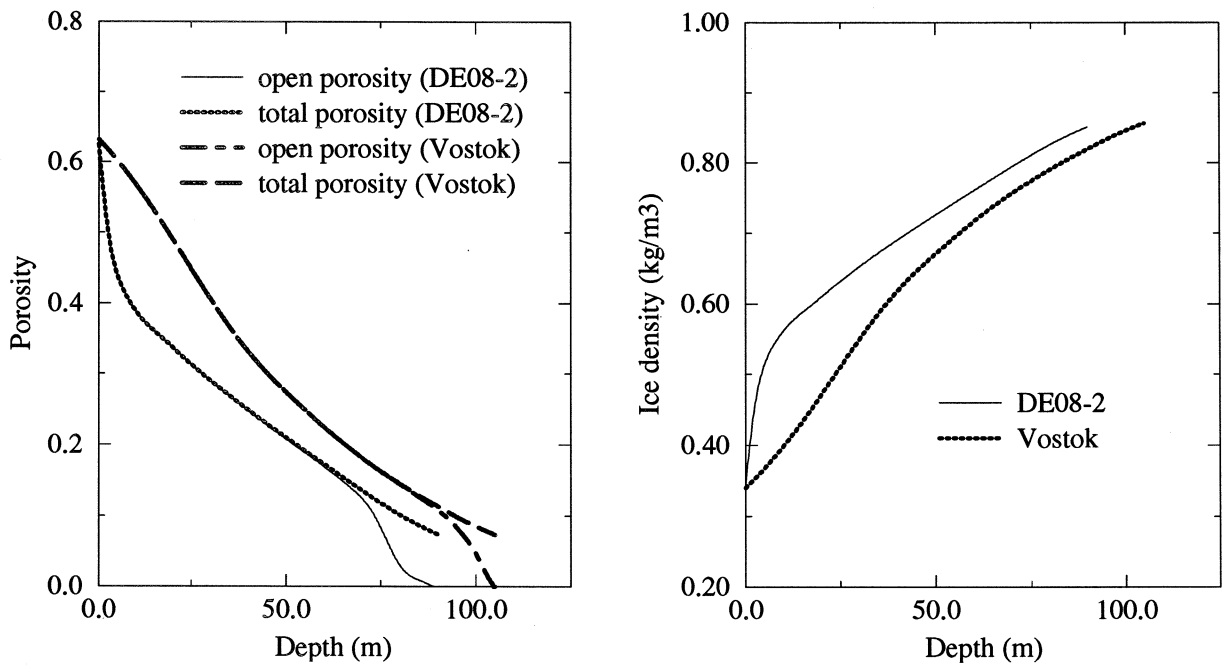


Figure 3: *structure parameters used as an input of the forward model: splines of open and total porosities at DE08-2 and Vostok (a). Firn density of both sites (b). (adapted from Barnola et al, in preparation)*

Air flux velocity (see fig 4) is linked with surface accumulation, but is different from firn layer velocity (v): in particular, whereas v decreases with depth, w computed here increases for both sites. Air flux velocity at DE08-2 is approximately fifty times larger than at Vostok, which is about the ratio of DE08-2 surface accumulation over Vostok accumulation (1.1 $kg.m^{-2}.a^{-1}$ *vs* 0.022 $kg.m^{-2}.a^{-1}$).

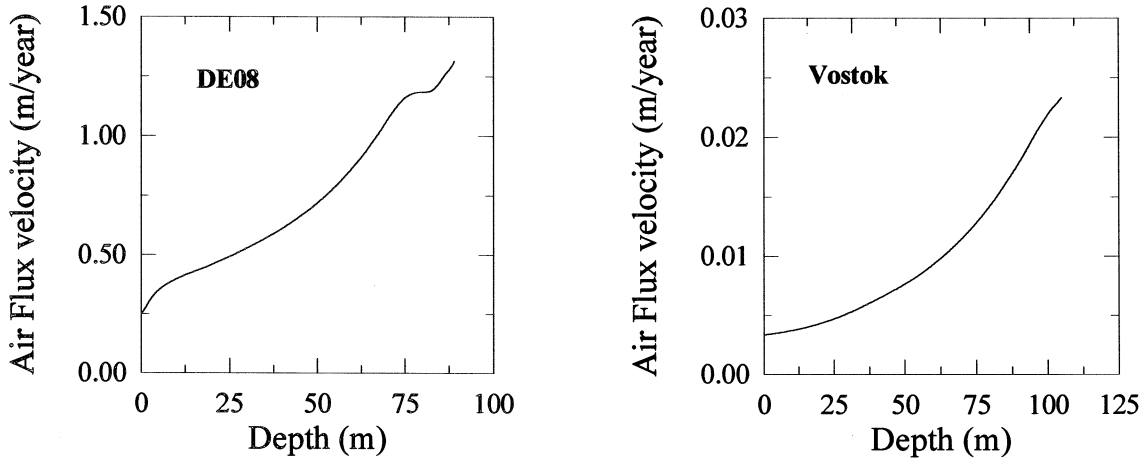


Figure 4: *Variations of air flux velocity with depth.*

We also tried to simulate the firn response to gases that have a constant atmospheric concentration. Indeed, it appears that the results of these simulations are not very sensitive to effective diffusivity profiles (because of small concentration gradients). Figure 5 shows the enrichment of $\delta^{15}N$ relative to $\delta^{14}N$ as computed by the forward model.

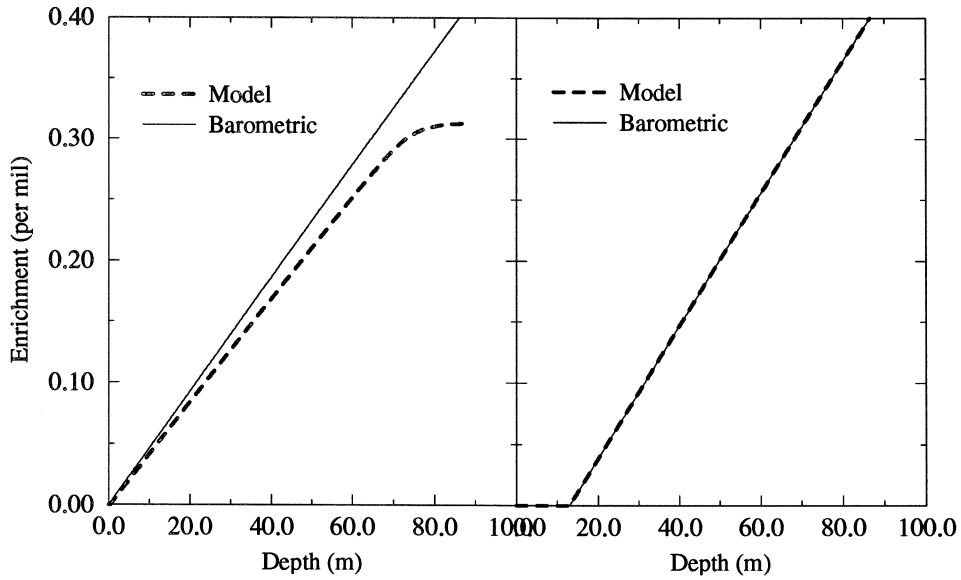


Figure 5: *Enrichment in heavier molecules as a function of depth. Two gases are considered (molecular mass of 28 and 29 $g.mol^{-1}$) and enrichments are computed with the classical formula $d=(c_{heavy}/c_{light} - 1)*1000$. The results slightly depend on effective diffusivity profiles (especially deep enrichments). The diffusivity profiles used for these runs are the standard reconstructions plotted on figure 7.*

Simulated mixing ratios should show gravitational separation in firn layers, thus relative enrichments in heavier molecules with depth (Craig and others, 1988). This feature is well reproduced by the model for Vostok, and significant differences with pure gravitational effect are observed for DE08-2 (see figure 5), where enrichment in heavier isotopes is about 70% of what is predicted by the barometric equation. This effect is in agreement with observations at DE08-2 (Trudinger et al, 1997) and is linked with the downward air flux, which is much stronger for sites with a strong surface accumulation. Craig and others, 1988 and Craig and Wiens, 1996, partly explained this phenomenon by an upward air advection of the same order of magnitude as surface accumulation caused by firn compression. Our explanation is slightly different however: there is a downward air advection in the air bubbles of ice that has to be fed by a downward air flux in the firn. However, the notion of "upward" or "downward" is linked to the axis system we refer to: in an axis system linked to the ice particles (as assumed by Craig and others, 1988), the air flux computed above (w) is indeed upward from the surface to the middle of the close-off region.

F.4.3 Effective diffusivity reconstruction

The computation of trace gas mixing ratio profiles relies on the knowledge of effective diffusivity and of the gas atmospheric evolution. Since the longest atmospheric record is carbon dioxyde, we chose this gas as a reference to calibrate the free model parameter, meaning the effective diffusivity profile.

To enforce the forward model to reproduce the firn measurements, the minimum of a least squares estimator I is sought in the free model parameters space:

$$I = \frac{1}{2}\sum_{i=1}^{n_{meas}} \left(\frac{q^{nt}_{\gamma(i)}}{q_{air_{\gamma(i)}}} - m^{meas}_{\gamma(i)} \right)^2 \qquad \textbf{(18)}$$

The first term in the sum designs the mixing ratio estimated by the forward model and the second term is the direct measurement of this mixing ratio in the firn. Function γ computes the spatial index corresponding to the depth of the measurement. In this formulation of the ability of the forward model to reproduce the observations, it is implicitly assumed that firn measurements are representative of the mixing ratio in open porosity only. The firn air sampling method has been described in Etheridge et al, 1996. At present, there is no evidence to reject the assumption that firn air samples come from the open porosity only, but we must be aware that air in the deeper part of the firn may come from both open pores and "re-opened" closed clusters. Problems linked to effusivity due to air sampling (Craig et al, 1988) have not been taken into account in this study neither.

The method we shall use to assess the most plausible values of effective diffusivity is known as control method. The essential ingredient of this method is its systematic means to compute the gradient of a performance index in the space of unknown parameters to be determined. To compute this gradient, the main differential equation of the forward model (17-c) in its discrete form is introduced into the performance index as a constraint:

$$I = \frac{1}{2}\sum_{i=1}^{n_{meas}}\left(\frac{q^{nt}_{\gamma(i)}}{q_{air_{\gamma(i)}}} - m^{meas}_{\gamma(i)}\right)^2 + \sum_{i=2}^{n-1}\sum_{j=1}^{nt-1}\mu_i^{j+1}\left(\frac{q_i^{j+1}-q_i^j}{\Delta t} - D_i\frac{q_{i+1}^{j+1}-2q_i^{j+1}+q_{i-1}^{j+1}}{\Delta x^2} - \alpha_i\frac{q_{i+1}^{j+1}-q_{i-1}^{j+1}}{2\Delta x} - \beta_i q_i^{j+1}\right) \quad \textbf{(19)}$$

Note that for any value of the Lagrange multiplier vector components μ_i^j, the extra terms (in the double sum) are null when q_i^j is the solution of the forward model (see appendix for definition of parameters α_i and β_i). In practice, the Lagrange multiplier vector μ is chosen to satisfy the Euler-Lagrange equations associated with I, when we require that:

$$\forall(i,j) \quad \frac{\partial I}{\partial q_i^j} = 0 \quad \textbf{(20)}$$

This condition generates the adjoint equations of the forward model, that can be written in matrix form (superscript t designs the transposed of the corresponding matrix)

$$\begin{aligned} A^t.Mu^{(j-1)} - B^t.Mu^{(j)} &= 0 \\ A^t.Mu^{(nt)} &= \Psi \end{aligned} \quad \textbf{(21)}$$

This equation is the dicrete form of a backward diffusion equation (see appendix for definition of A and B). The non zero components of vector Ψ, appearing in the boundary condition at the terminal time, are defined by the following formula:

$$\forall i \in \{1..n_{meas}\} \quad \psi_{\gamma(i)} = \frac{m^{meas}_{\gamma(i)}}{q_{\gamma(i)_{air}}} - \frac{q^{nt}_{\gamma(i)}}{q_{\gamma(i)_{air}}^{\ 2}} \quad \textbf{(22)}$$

The differentiation of the performance (δI) index can be expressed with variations of the free model parameter values D_i only (see appendix for definition of a_i, a'_i, a''_i):

$$\begin{aligned} \delta I &= \sum_{j=2}^{nt}\sum_{i=2}^{n-1}\mu_i^j\sum_{k=i-1}^{i+1}\delta D_k\left(a_{i,k}q_{i+1}^j + a'_{i,k}q_i^j + a''_{i,k}q_{i-1}^j\right) \\ &= \sum_{j=2}^{nt}\sum_{i=2}^{n-1}\mu_i^j\sum_{k=1}^{3}\delta D_{i+k-2}\zeta_{i,j,k} \end{aligned} \quad \textbf{(23)}$$

And after manipulations on the sommation indexes, we find:

$$\delta I = \sum_{i=2}^{n-1}\sum_{j=2}^{nt}\sum_{k=1}^{3}\mu_{i-k+2}^j\zeta_{i-k+2,j,k}\delta D_i \quad \textbf{(24)}$$

To restrict the number of effective diffusivity profiles that minimize the least squares estimator, we additionally constrain this effective diffusivity to be an increasing function of open porosity. Indeed, preliminary reconstructions revealed that many diffusivity profiles were able to reproduce the data, but most of them were completly unrealistic. This extra assumption is based on direct measurements of effective diffusivity made by Schwander (1989) who found a linear relationship between open porosity and diffusivity. Since open porosity is a decreasing function of depth, diffusivity is assumed to decrease with depth. This allows to introduce another parameter ϕ, defined by:

$$D_i = \sum_{l=i}^{n-1} \exp\phi_l \tag{25}$$

Note that, diffusivity is now necessarily decreasing with depth because exponential is a positive function. The components of the gradient of I with respect to the free parameter ϕ can be expressed using equations (24) and (25):

$$\frac{\partial I}{\partial \phi_i} = \exp\phi_i \sum_{l=2}^{i} \sum_{j=2}^{nt} \sum_{k=1}^{3} \mu^j_{l-k+2} \zeta_{l-k+2,j,k} \tag{26}$$

A minimum of the performance index I is computed by a multivariable minimization algorithm using the Fletcher-Reeves form of the conjugate gradient method (Press and others, 1992). This algorithm needs to evaluate the gradient of I several times, which is done with expression (26).
To reconstruct the effective diffusivity profiles, we use structure parameters shown in figure 3, carbon dioxyde firn measurements at DE08-2 (Etheridge et al. 1996) and Vostok (P. Tans, NOAA, unpublished data) and the carbon dioxyde scenario shown on figure 6.

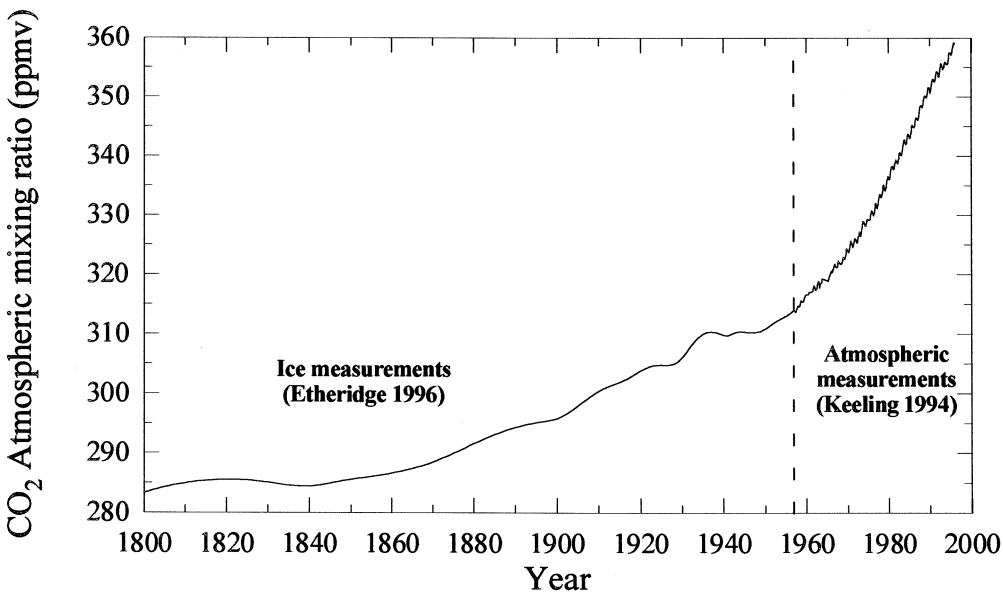


Figure 6: *carbon dioxyde scenario used to calibrate the effective diffusivity profiles at Vostok and DE08-2.(adapted from Keeling and Worth, 1994, and Etheridge et al, 1996.*

This scenario was built with atmospheric measurements from South Pole (Keeling and Whorf, 1994) and CO_2 values prior to 1957 are from DE08, DE08-2 and DSS ice core data (Etheridge and others, 1996). So we must be aware that CO_2 concentrations prior to 1957 are less accurate (the precision of the experimental method is 1.2 ppmv and firn diffusion is not accounted for) than recent concentrations measured directly in the atmosphere. However, since CO_2 history in DE08-2 firn is less than 40 years and about 40 years in the first 95 metres of Vostok firn (see next part: transfer function approach), this uncertainty should not affect the effective diffusivity profiles in the major part of the firn.

The conjugate gradients algorithm is run from an initial guess (ϕ_i equal to zero for every i for the standard run) until statisfactory convergence on the simulated mixing ratios. We use a chi-squared test on simulated *vs* experimental data with a presumed experimental error σ to stop the fit. So, we consider that the fit is achieved when:

$$I \leq \frac{\sigma^2 \chi^2_{n_{meas}}}{2} \qquad \textbf{(27)}$$

χ^2 appearing in the above equation is the value of Pearson's law with a probability of 5% and n_{meas} degrees of freedom. There are essentially two components in the value of the uncertainty σ : the precision of chromatographic analysis which is 0.06 ppmv (Etheridge et al, 1996) and the uncertainty linked with the air sampling can be estimated through the scatter of the results obtained at the same depth to be about 0.25 ppmv. Accounting for all the other sources of errors due to the assumptions of the forward model, we chose to stop the fit with σ =0.3 ppmv.

The fit takes generally less than 60 minutes of CPU time on a HP9000 workstation. The standard reconstructions we obtain for both sites are shown on fig 7.

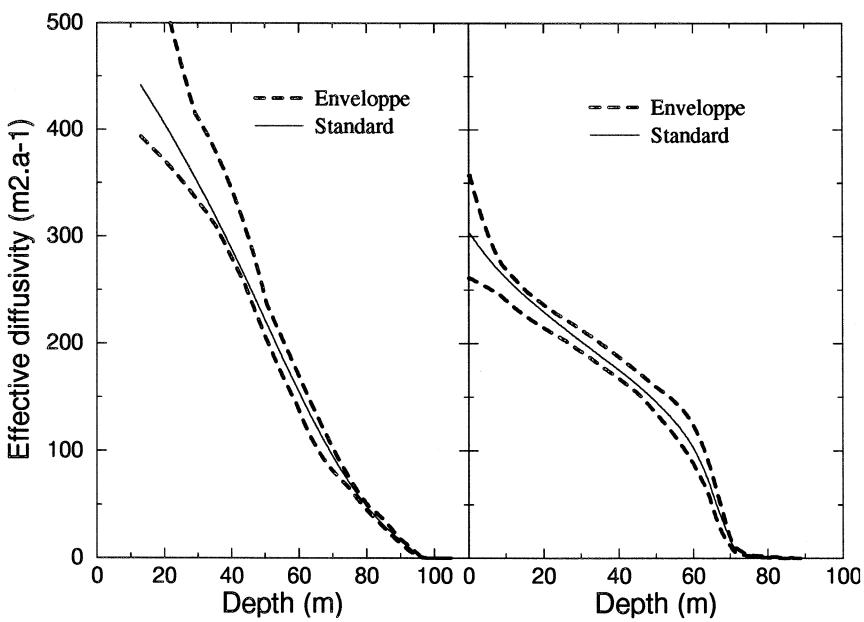


Figure 7 *a : effective diffusivity profiles and enveloppes reconstructed by the control method for Vostok (left) and DE08-2 (right).*

7b : (cf Fig.VI.18) *effective diffusivity corrected from temperature according to a formula given by Bzowski and others, 1990 plotted as a function of open porosity. The results of the standard reconstructions are compared to direct measurements at Siple (Schwander et al. 1988).*

Method accuracy

To assess the precision of our reconstruction of effective diffusivity, we introduce artificial gaussian noise ($\sigma = 0.3$ ppmv) in the measurements and the control method described above is run for this "contaminated signal". This will give a slightly different effective diffusivity as a result. The same operation is performed 30 times for each site with many different initial guesses, which gives an enveloppe of the reconstructed effective diffusivity (see fig 7). This enveloppe depends on the artificial noise introduced in the measurements and is different from a rigorous standard deviation. Above all, this test is designed to give an idea of the sensibility of the reconstruction to the measurements precision and to the initial guess.
The effective diffusivity profiles plotted on figure 7b were temperature and pressure corrected (Bzowski, 1990), to compare Vostok and DE08-2 profile versus open porosity at T=253K and P=1013 mbar. Figure 7b shows that differences in corrected diffusivity between the two sites are important in the firn upper part, and do not seem significant for open porosity lower than 0.3. In both sites, a "non-diffusive zone" such as described by Sowers et al, 1992 is found in the lower part of the firn. The effective diffusivity stays lower than the theoritical molecular diffusivity (diffusivity in free space D_0=378 m^2/an), pointing out the importance of the structural effects on diffusion phenomena in our porous material. Densification, grain growth and pore closure which determine firn structure, are influenced by local surface conditions (temperature, accumulation and pressure). The diffusivity measurements are up to 25% lower than the reconstructed profiles and this difference may have several explanations. First, it is possible that diffusity strongly varies from one site to another, due to differences in firn structure (direct diffusivity measurements were carried out at Siple station, which is not Vostok or DE08). Secondly, a transport mechanism may have been missed in the forward model, and model errors are "mapped" into the reconstructed diffusivity values. Another explanation is that the diffusivity measurements, which are made on small samples may not be representative of gas diffusion at the firn scale.

F.4.4 Transfer function approach

Once the effective diffusivity is calibrated, simulated mixing ratios are linear combinations of atmospheric mixing ratios. This can be shown, for instance, by recurrence on time subscripts in the discrete form of the conservation equations (see appendix). Using this feature, it is extremely convenient to rewrite the forward model as two matrix multiplications.

$$\begin{aligned} MIX &= G.MIX_s \\ MIX^b &= G^b.MIX_s \end{aligned} \qquad \textbf{(28)}$$

G, G^b are a rectangular matrices of dimension n by nt we shall refer to as the data kernel or, abusively, transfer functions. The coefficients of these matrices depend on effective diffusivity profile, firn structure parameters, molecular mass of the trace gases, firn temperature and surface accumulation. In practise, to assess the coefficients of G and G^b, we compute the unit response of the forward model: the jth column of G (or G^b depending on the mixing ratio we are looking at: pores or bubbles) contains the model response to an impulse in atmospheric mixing ratio of magnitude 1 at time step j. The advantages of this approach are numerous: first, it is numerically much cheaper to do matrices multiplications like (28) than to solve the

whole set of differential equations defined in (17). Secondly, it is interesting to see that these transfer functions entirely define the response of the firn to a given gas (whatever the atmospheric concentration of this gas has been): it is, in a sense, a "signature" of a firn to this gas. Thus, if we want to compare two firns quantitatively, it is very convenient to compare their transfer fonctions. The third advantage is that this approach makes the formalism associated with inverse methods much simpler (see next part: atmospheric trace gas reconstruction).

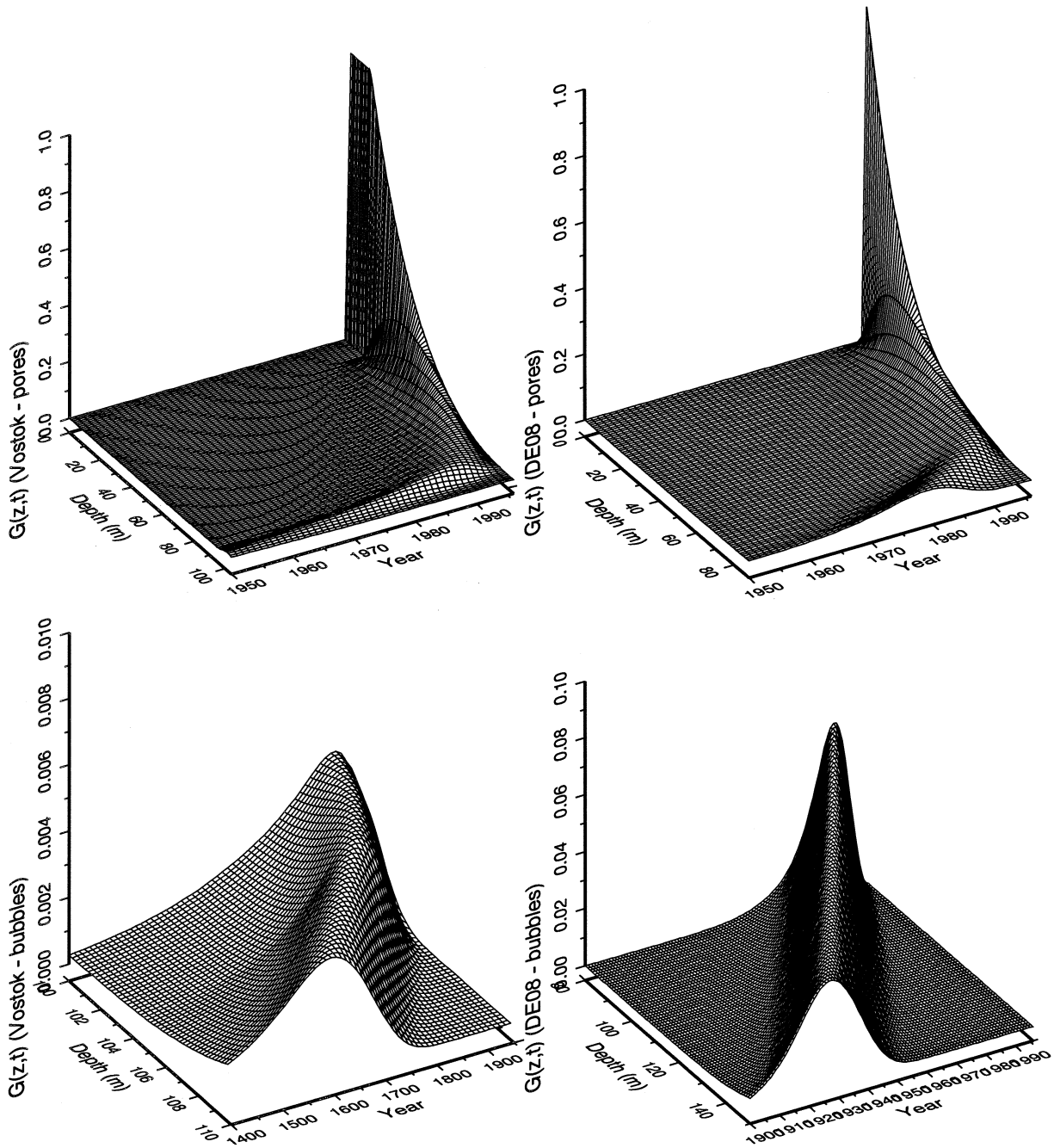


Figure 8: *carbon dioxyde transfer functions computed with the standard effective diffusivity reconstruction (present time is January 1st 1996 for both sites). The mesh is 1 metre * 1 year for open pores (Vostok - a, DE08-2 - b).*

The carbon dioxyde transfer functions for Vostok and DE08-2 are plotted on figure 8. The differences in the overall pattern mostly come from the difference in surface accumulation between the two sites. In particular, the "undulation" appearing in G^b does not have the same slope, width and height for the two sites: this is an accumulation effect. Let's consider the intersection of the surfaces defined by the transfer functions with t=constant t_0 (see fig 9): we obtain a bell-shaped curve which is the firn response to an impulse at $t=t_0$. The depth corresponding to the curve's maximum is the location of the main component of the initial impulse that has been transported through the firn from $t=t_0$. The bandwidth of the bell-shaped curve is representative of the width of the zone affected by the initial impulse. For instance, the main component of an initial impulse of carbon dioxyde in 1950 is at depth 125 m at DE08-2, and contributes to the bubbly ice concentration in a zone between 100 m and 140 m deep (see fig 9).

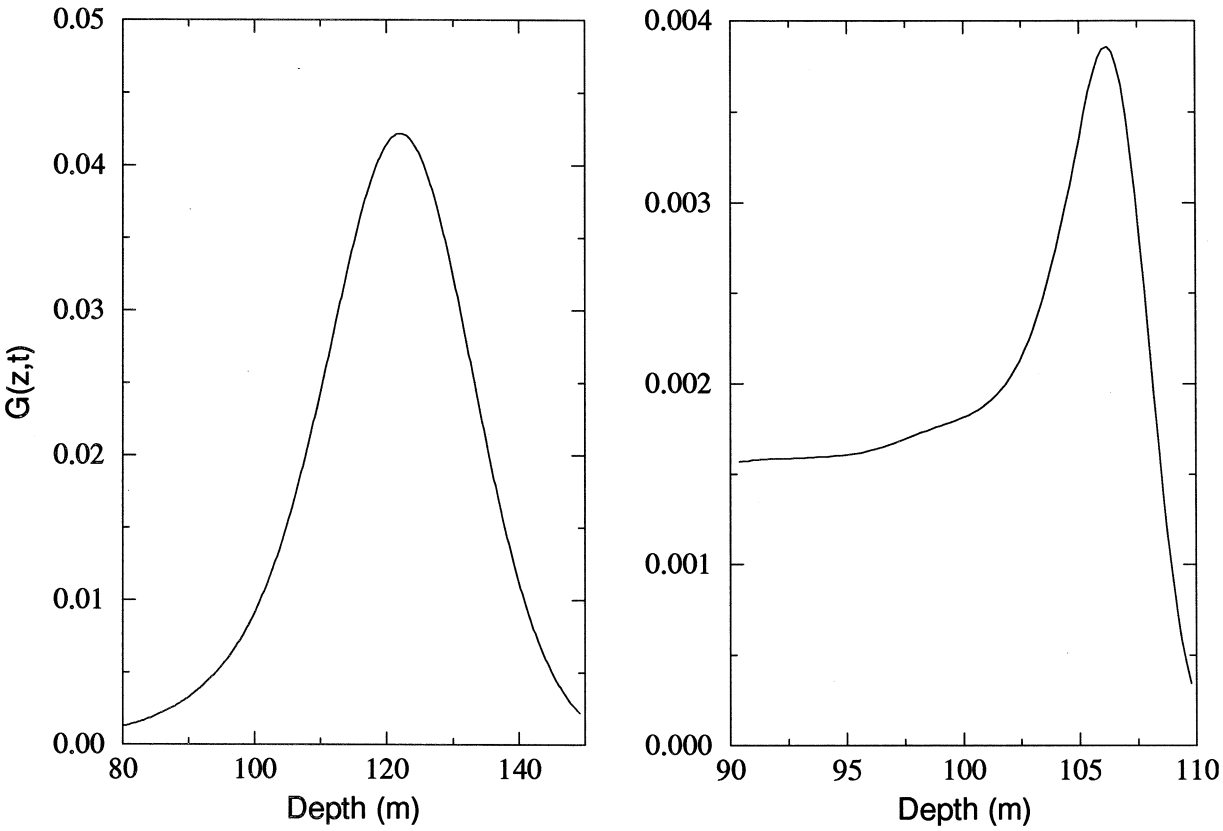


Figure 9: *intersection of the bubbles transfer function with t= constant t_0 for DE08-2 and t_0=1950 (a), and for Vostok, t_0=1750 (b). These curves represent the spatial response of the system to an initial impulse in t_0.*

Let's now consider the intersection of the transfer functions (fig 8) with z=constant z_0. We obtain bell-shaped curves (fig 10) representative of the gas age distribution at a given depth. If this curve has a large bandwidth, the signal at depth z_0 has been smoothed by the firn, which has averaged the atmospheric concentrations over several years. This is extremely important because an atmospheric event that has a typical period much shorter than the bandwidth of this curve is unlikely to be detected in ice core data. So, figure 10 shows that the low surface accumulation of Vostok, which allows to reconstruct the climate during

several climatic cycles, has the major drawback to smooth gas concentrations over a few centuries. On the opposite, DE08-2 with its high accumulation rate allows a much finer reconstruction of recent trace gas fluctuations. Intersections of the transfer functions with $z=z_0$ can also be interpreted as the temporal response of an initial impulse (the time axis should then be reversed in figure 10). The asymetry of the bell shaped curves, more pronounced for Vostok than for DE08-2 is due to the air flux velocity: this phenomenon could be compared to the shape evolution of an initial pulse in a fluid flowing described by Levenspiel and Smith, 1957. This analytical study has shown that the skewness of the response to an initial impulse increases with the reciprocal Peclet number ($\sim D/wz_f$). D and z_f are roughly equal for both sites, so the the width and the skewness mostly depend on the air flux velocity. This feature is consistent with the model results.

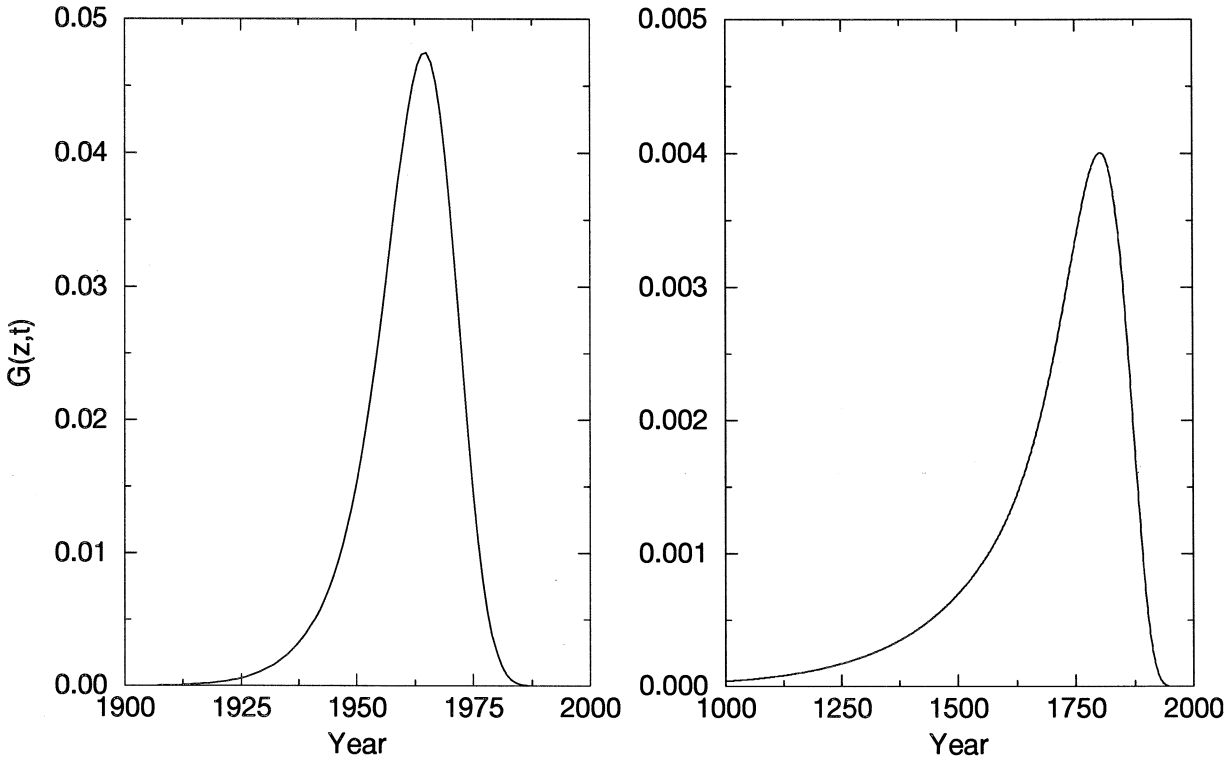


Figure 10: *intersection of the bubbles transfer function with z= constant z_0; these curves can be interpreted either as the carbon dioxyde age distribution at depth z_0, or as the response of the system to an initial impulse with time (the time axis should then be reverted, t becoming 1996-t)*

Another piece of information provided by the transfer functions is the "gas history" contained in the open porosity, meaning the maximum time a gas is able stay in the open pores before being trapped. This is crucial, because it justifies our reasonning for the calibration of the effective diffusivity profile, in which we use ice data to constrain the carbon dioxyde scenario before 1957 (because no other data is available). The carbon dioxyde history at DE08-2 (fig 8) is about 30 years, 40 years for the first 95 metres of Vostok firn, but more than 200 years for the whole (105 metres) Vostok firn. Thus, we must be aware that the reconstructed effective diffusivity probably has a larger uncertainty in the last metres of Vostok firn than for DE08-2, because the carbon dioxyde scenario of the last 200 years is not known with the same precision. The forecast of gas history contained in open porosity could provide helpful information for chosing the best location of the firn air sampling site.

F.5 ATMOSPHERIC TRACE GAS RECONSTRUCTION BY INVERSE METHODS

At this stage, the firn behaviour is well known and entirely characterized by two matrices which depend on the gas, as we discussed above. In this part, we develop a method to determine the most plausible scenario of CH_4 for the last fifty years or so. This exercise is very similar to the borehole paleothermometry problem, and the approach derscribed below is close to those used by MacAyeal and others, 1991, 1993 to compute atmospheric temperature variations from Dye 3's borehole measurements.
To enforce the model to reproduce the measurements, we would like to minimize a least squares estimator, written here in matrix form (superscript t designs the transposed of a matrix). G and G^b are slightly different from the matrices as defined in equation (29): they are projections of the data kernel (equation 29) in the data space (their dimension is now n_{meas} by nt, but the corresponding components are the same).

$$I_s = \frac{1}{2\sigma_{pores}^2}\left(G.MIX_s - MIX_{meas}\right)^t.\left(G.MIX_s - MIX_{meas}\right) + \frac{1}{2\sigma_{bubbles}^2}\left(G^b.MIX_s - MIX_{meas}^b\right)^t.\left(G^b.MIX_s - MIX_{meas}^b\right) \quad (29)$$

σ_{pores} and $\sigma_{bubbles}$ are presumed experimental errors similar to s used for the chi squared test of the effective diffusivity reconstruction. The first term of the sum is similar to the performance index in equation (18), but written in matrix form. Moreover, to constrain the atmospheric scenario in periods older than the "gas history" of the open porosity, we add a least squares estimator to minimize differences between simulated and measured mixing ratios in the bubbles. The solution of the general linear inverse problem is well known and has been discussed for instance by Menke (1989). It appears that our problem belongs to the "mixed-determined" category (neither underdetermined nor overdetermined). The procedure suggested by Menke (1989) is to minimize a weighted damped least squares, namely $I_s + \kappa^2 L$, where L is an artificial length introduced to select the simplest solution out of an infinity which can explain the data satisfactorily. κ^2 is a weighting factor, chosen by trial and error, which determines the relative importance given to the artificial length L (next part deals with the problem of the choice of κ^2).

The choice of the artificial length depends on the problem. For a similar problem (paleothermometry from ice core data), MacAyeal and others (1991, 1993) chosed a length describing the differences between the recontructed temperature and a presumed temperature given by the oxygen isotope. Here, we want the method to be valid for any trace gas, even those for which atmospheric variations are completely unknown. We thus chose a length describing the "roughness" of model parameters, which is quantified by second time derivatives of atmospheric mixing ratios. The general solution of the inverse problem is (Menke, 1989):

$$MIX_s^{est} = \left[\Gamma^t W_e \Gamma + \kappa^2 W_m\right]^{-1} \Gamma^t W_e MIX_{meas} = \Gamma^{-g} MIX_{meas} \quad (30)$$

Γ is the combination of the data kernel of the pore and of the bubbles, W_e is a weighting matrix which defines the relative contribution of each individual error to the total prediction error (it reduces to a diagonal matrix containing the inverse of the datapoints variance, $1/\sigma_{pores}^2$ and $1/\sigma_{bubbles}^2$). W_m is the square of a

tridiagonal matrix of dimension nt containing 1 in its main diagonal and -1/2 in its upper and lower diagonal. The inverse matrix appearing in (30) is computed numerically using Choleski factorisation and the estimated scenario is deduced from matrix products.

- Non-uniqueness of the solution (example: DE08-2, CO_2)

We first tried to reconstruct carbon dioxyde scenario from DE08-2 firn and bubbly ice data. Of course, this exercise is academic, since the carbon dioxyde scenario is well known, moreover it was used to determine the effective diffusivity profile: these runs are just designed to check the validity of the method. We run the algorithm for three different values of κ^2, the outputs of these simulations are shown on fig 11. After each run, we check that the solution is consistent with a chi-squared test criterion similar to (27).

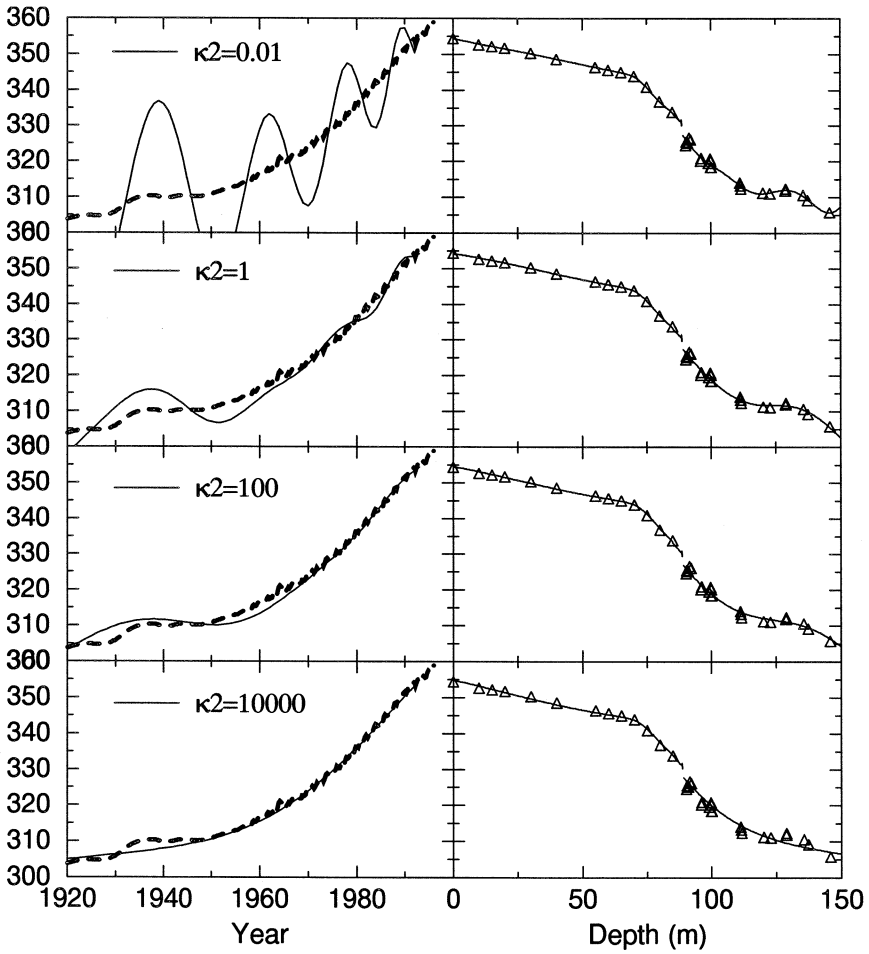


Figure 11: *atmospheric carbon dioxyde reconstruction at DE08-2, using equation (30) and comparison of the model outputs (carbon dioxyde mixing ratio profile in firn) with the data. Four different values of κ^2 are used to show the effect of the artificial length introduced in the performance index. If κ^2 is chosen too small, the model fits the data very well, but the reconstructed scenario is oscillating and unrealistic. If κ^2 is too large, the reconstructed scenario is very smooth, but the model outputs are too far from the datapoints.*

The value of σ_{pores} used in the construction of the performance index I_s is about 0.3 ppmv as discussed above (in effective diffusivity reconstruction) and $\sigma_{bubbles}$ is 1.2 ppmv (Etheridge et al, 1992). The reconstructions corresponding to small values of κ^2 may appear surprising and alarming (see fig 11): a scenario which is closer to the firn and bubbly ice data is not necessarily better, with regards to direct atmospheric observations. This example illustrates the difficulty to extract an atmospheric signal just from ice core data. We emphasize that this problem is not specific to the inverse method itself, but is simply due to the fact that several different atmospheric scenarios are able to reproduce the same ice core data satisfactorily. The reconstructions associated with κ^2=0.01, 1, 100 satisfy the chi-squared test criterion on the datapoints whereas the last reconstruction (κ^2=10000) does not. The last scenario should then be rejected. With regards to these simulations, the criterion we shall use for the choice of κ^2 in the next reconstructions is the following: "the smallest κ^2 able to filter large oscillations and which satisfies the chi-squared test on the data" (κ^2=100 for this example).

- CH_4 reconstruction

CH_4 atmospheric variations are reconstructed from firn and ice data at DE08-2 (Etheridge et al.1992), and firn data from Vostok (D. Blake, UCI unpublished data). The original Vostok data from UCI were decreased by 16 ppbv to place them on the NOAA/CMDL CH_4 scale (D. Blake and E. Dlugokencky, personal communication). The methane molecular mass is 16.10^{-3} kg.mol^{-1} and molecular diffusivity ratio relative to carbon dioxyde is 1.427 for Vostok and 1.415 for DE08-2 (the difference between the two sites is due to temperature). These values were obtained using the kinetic theory of gases and the collision integral data of Bzowski, 1990. The experimental error we assume on the data are 10 ppbv in the open pores and 22 ppbv in the bubbles (Etheridge et al, 1992). The mean value of 10 ppbv used for the open pores accounts for the error of the chromatographic analysis (4.3 ppbv, Etheridge et al, 1992), the sampling error mostly due to the width of the sampling zone (about 5 ppbv according to the slopes of the mixing ratio profile in open pores).

- Method accuracy

In a linear inverse problem, such as the atmospheric scenario reconstruction, if we assume a gaussian distribution on the measurements and an exact theory (we shall discuss this point later), the covariance matrix of the model parameter can be assessed with the following matrix multiplication (Menke, 1989, Tarantola, 1987):

$$cov[MIX_s] = \Gamma^{-g}\, cov[MIX_{meas}]\, \Gamma^{-g\,t} \qquad \textbf{(31)}$$

where cov is the covariance operator. Another important feature linked with the non-uniqueness of the solution is the fact that the reconstructed parameters cannot be entirely resolved. Because of the nature of the problem itself, the reconstructed parameters are actually a weighted sum of the true values of past atmospheric mixing ratios. To quantify this effect, a careful examination of the model resolution matrix has to be done:

$$Res = \Gamma^{-g}\, \Gamma \qquad \textbf{(32)}$$

If Res is close to the identity matrix, then the reconstructed parameters are close to the true values, and the problem is said to be well resolved. In table 1, to quantify how close the model resolution matrix is from the identity matrix, we use the definition of the "spread" of a resolution matrix, as proposed by Backus and Gilbert (1967, 1968). Basically, a smaller spread means a better resolution of model parameters.

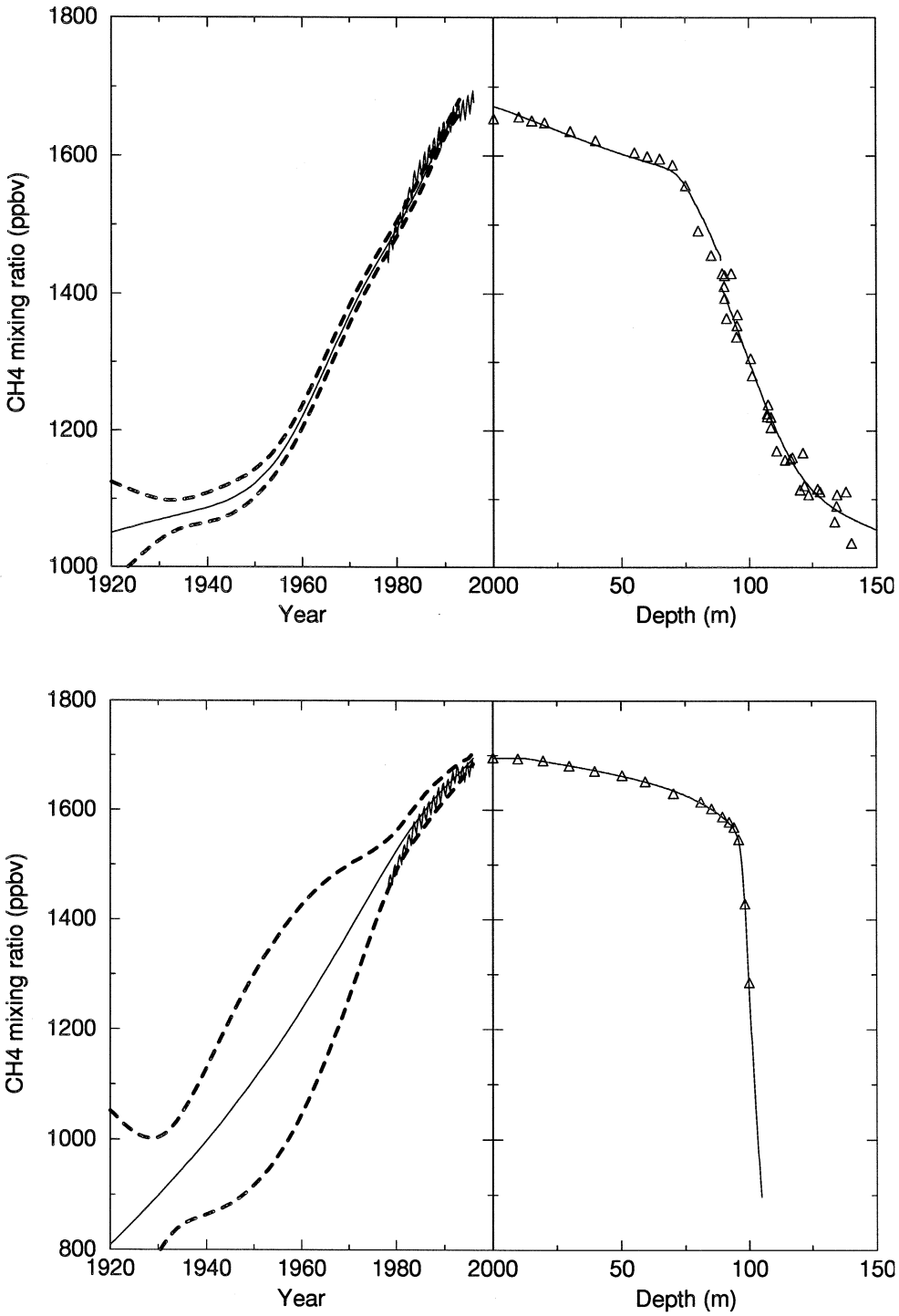


Figure 12: *standard reconstruction and enveloppes of methane scenario (left) and agreement of the standard reconstruction with measured datapoints (right). DE08-2 (a), Vostok (b). These reconstructions are compared to direct measurements at south pole between 1983 and 1993 (Dlugokencky et al, 1994).*

Figure 12 shows the atmospheric reconstructions and the agreement between measurements and model outputs for the two sites. The "enveloppes" plotted on these graphs are computed using the standard reconstruction and adding +/- 2 times the variance square root computed with equation (31). This enveloppe means that if the forward model is exact, the averaged values of model parameters (the averaging is determined by the model resolution matrix) should be within the enveloppe with a probability of 95%. Since there are uncertainties associated with the theory (errors on the reconstructed diffusion coefficient, time variations of temperature or surface accumulation, for instance) the width of this enveloppe is certainly underestimated.

It is encouraging to see the good agreement between the standard reconstructions and the direct methane measurements at South Pole between 1983 and 1993 (Dlugokencky et al, 1994). The standard reconstructions are also in good agreement with the Cape Grim air archive beginning in 1978 (Langenfelds et al, 1996).

	DE08-2	Vostok	Both
Spread of model resolution matrix	135	5268	121
Size of covariance matrix ($ppbv^2$)	1137	41040	856

Table 1: *Backus-Gilbert spread of model resolution matrix and size of matrix covariance for the last 40 years of simulation for a reconstruction based on DE08-2 data (a), Vostok data (b), data from both sites (c).*

The enveloppe widths and results of table 1 show that the best site to reconstruct recent atmospheric evolution with precision is DE08-2. There are essentially two reasons for this: first, more datapoints were used for DE08-2 reconstruction, because bubbly ice measurements were accounted for. Secondly, the importance of diffusion relative to air advection is much more important at Vostok. The fluxes due to diffusion are of the same order in the two sites, but air advection is linked with surface accumulation and is thus much more important at DE08-2. Diffusion means dispersion of information, whereas advection does not. Most of the differences in the enveloppes widths probably come from this effect.

An interesting feature suggested by DE08-2 reconstruction is a relatively low methane growth rate before 1950. According to the enveloppes plotted on figure 12, this atmospheric event is significant and should not be induced by measurements errors. A low methane growth rate between about 1920-1945 was pointed out by Etheridge et al. 1992, directly obtained from a spline fit on DE08 ice data. Our deconvolution of the same data, wich takes the firn smoothing effect into account, suggest a more ponounced atmospheric event. However, a further sensitivity study is probably needed to see if a sudden increase in surface accumulation in 1950 could fool our method into suggesting a increase in methane growth rate.

- Reconstruction with controls on both sites

Gases mixing in the troposphere is almost instantaneous for the time scales we are interested in. Consequently, the trace gas atmospheric scenario that has left its "signature" in Vostok firn should be the same as at DE08-2. Instead of reconstucting separately an atmospheric scenario for Vostok and another for DE08-2, it may be more interesting to find only one scenario that can explain measurements from the both sites. With such an approach incertainties on the reconstruction should be reduced because more information (more data points) are accounted for. The trick we shall use to perform this inversion is to slightly change the nature of the performance index which is to be minimized:

$$
\begin{aligned}
I_s = & \frac{1}{2\sigma^2_{por\ vos}}\left(G_{vos}.MIX_s - MIX^{vos}_{meas}\right)^t.\left(G_{vos}.MIX_s - MIX^{vos}_{meas}\right) \\
& + \frac{1}{2\sigma^2_{bub\ vos}}\left(G^b_{vos}.MIX_s - MIX^{b\ vos}_{meas}\right)^t.\left(G^b_{vos}.MIX_s - MIX^{b\ vos}_{meas}\right) \\
& + \frac{1}{2\sigma^2_{por\ DE08}}\left(G_{DE08}.MIX_s - MIX^{DE08}_{meas}\right)^t.\left(G_{DE08}.MIX_s - MIX^{DE08}_{meas}\right) \\
& + \frac{1}{2\sigma^2_{bub\ DE08}}\left(G^b_{DE08}.MIX_s - MIX^{b\ DE08}_{meas}\right)^t.\left(G^b_{DE08}.MIX_s - MIX^{b\ DE08}_{meas}\right)
\end{aligned}
\tag{33}
$$

The performance index is now a mixture of Vostok and DE08-2 least squares estimators. Note that this performance index allows to give more or less importance to a site relative to the other, depending on the confidence we have in the measurements. The solution of the general least squares inverse is given by a formula similar to equation (30).

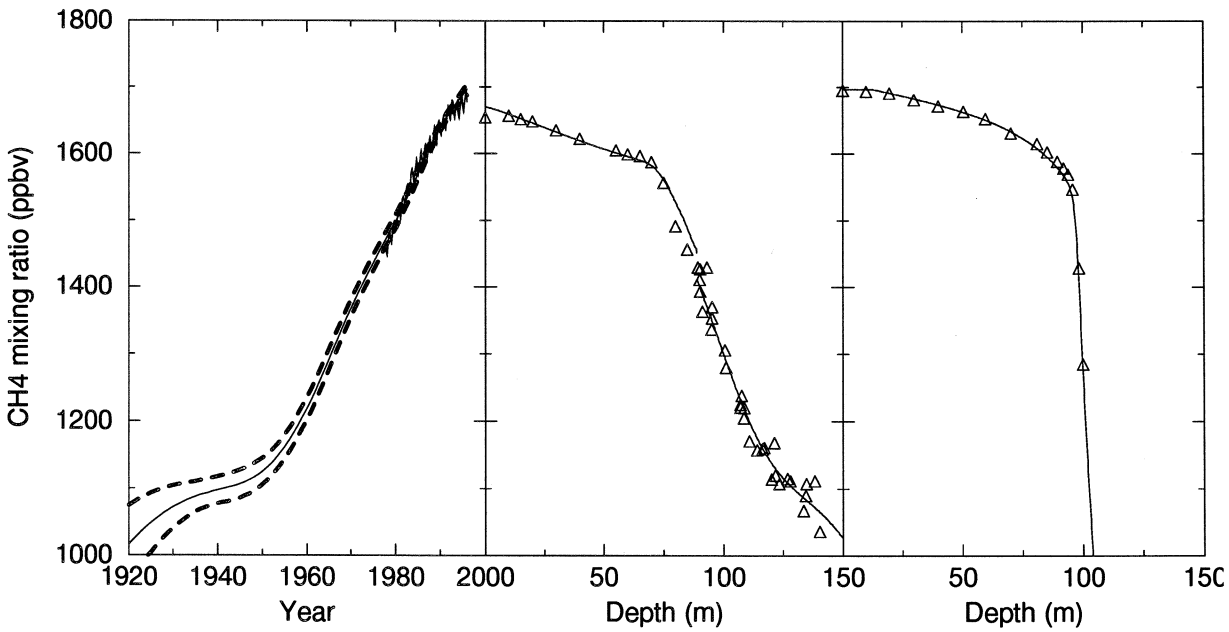


Figure 13: *methane standard reconstruction with data from both sites. (a) reconstructed scenario, enveloppes and agreement with direct atmospheric measurements. Model results vs measured datapoints at DE08-2 (b), Vostok (c).*

Figure 13 and table 1 show the little improvement of the result in terms of covariance and resolution. Especially, the methane "plateau" suggested in the previous part seems to be consistent with data from both sites.

F.6 CONCLUDING REMARKS

A new model that simulates air and gas movements in the polar firn is presented. By calibrating this model on measured mixing ratios, it is possible to have an indirect estimation of effective diffusivity (thus of firn tortuosity). Using classical mathematical tools of model parameter estimation, we build an automated means to reconstruct atmospheric gas concentrations. In this study, we tested the method on CH_4 reconstruction and the method can be extensively applied to other trace gases that are of interest for climatic considerations (CFCs, SF_6, for instance). This method may also be a powerful means to interpret gas isotopic ratio measured in the upper part of ice cores ($\delta^{13}C$ of CH_4 and CO_2). Data from Antarctic sites and the inverse method suggest a lower methane growth rate before 1950 than today: this feature probably needs further inquiries.

The method described above also gives information about the errors on the reconstructed scenarios, depending on the observation site. The comparative study between DE08-2 and Vostok reveals the importance of the ratio of gas diffusion over air advection (or reciprocal Peclet number) on the reconstruction accuracy. To reach a better precision on the reconstructed scenario, an inversion with data from several sites that may have completly different surface conditions should be performed.

F.7 APPENDIX :numerical scheme of the diffusion equation (trace gas conservation in open porosity)

Terms in equation (17-c) are classified according to their order in the differential equation and (17-c) can be re-written the following way:

$$\frac{\partial q}{\partial t} = D\frac{\partial^2 q}{\partial z^2} + \alpha\frac{\partial q}{\partial z} + \beta q$$

$$\alpha = \frac{\partial D}{\partial z} - D\left(\frac{Mg}{RT} + \frac{1}{f}\frac{\partial f}{\partial z}\right) - w \qquad \textbf{(34)}$$

$$\beta = -D\frac{\partial}{\partial z}\left(\frac{1}{f}\frac{\partial f}{\partial z}\right) - \frac{\partial D}{\partial z}\left(\frac{Mg}{RT} + \frac{1}{f}\frac{\partial f}{\partial z}\right) - \lambda + \frac{v\epsilon}{f}\frac{\partial}{\partial z}\left(\frac{f}{\epsilon}\right) - \frac{\partial w}{\partial z}$$

This equation is discretized using a finite differences scheme (implicit time stepping and centered spatial derivatives). Superscripts j are linked with time, subscripts i with depth.

$$\frac{q_i^{j+1}-q_i^j}{\Delta t} = D_i\frac{q_{i+1}^{j+1}-2q_i^{j+1}+q_{i-1}^{j+1}}{\Delta x^2}+\alpha_i\frac{q_{i+1}^{j+1}-q_{i-1}^{j+1}}{2\Delta x}+\beta_i q_i^{j+1} \tag{35}$$

Trace gas quantity in open pores at time step j+1 is thus obtained from values at time step j by solving a tridiagonal system:

$$\begin{bmatrix} 1 & 0 & 0 & . & . & . & . & 0 \\ -\frac{D_1}{\Delta x^2}+\frac{\alpha_1}{2\Delta x} & \frac{1}{\Delta t}+\frac{2D_1}{\Delta x^2}-\beta_1 & -\frac{D_1}{\Delta x^2}-\frac{\alpha_1}{2\Delta x} & 0 & . & . & . & 0 \\ 0 & . & . & . & . & . & . & . \\ . & 0 & -\frac{D_i}{\Delta x^2}+\frac{\alpha_i}{2\Delta x} & \frac{1}{\Delta t}+\frac{2D_i}{\Delta x^2}-\beta_i & -\frac{D_i}{\Delta x^2}-\frac{\alpha_i}{2\Delta x} & 0 & . & 0 \\ . & . & . & . & . & . & . & 0 \\ 0 & . & . & . & . & . & 0 & 1 \end{bmatrix} \begin{bmatrix} q_1^{j+1} \\ . \\ . \\ q_i^{j+1} \\ . \\ . \\ q_n^{j+1} \end{bmatrix} = \begin{bmatrix} f_1 c_s^{j+1} \\ . \\ . \\ \frac{q_i^j}{\Delta t} \\ . \\ . \\ 0 \end{bmatrix} \tag{36}$$

Highly efficient methods are available to solve tridiagonal systems (Press and others, 1992, p 42). In the computation of the performance index gradient used in the effective diffusivity reconstruction, equation (35) is written in two different forms. In matrix form first (definition of A and B are also used for the Lagrange multiplier vector computation):

$$A.Q^{(j+1)} - B.Q^{(j)} = q_s^{j+1}.\begin{bmatrix} 1 \\ 0 \\ . \\ . \\ 0 \end{bmatrix} \tag{37}$$

where A and B are tridiagonal matrices of dimension n by nt. Another form of the same equation (35) used for the effective diffusivity reconstruction is the following (terms linked to effective diffusivity and trace gas quantity in open pores are isolated):

$$q_{i+1}^{j+1}.\sum_{k=i-1}^{i+1} a_{i,k}.D_k + q_i^{j+1}.\sum_{k=i-1}^{i+1}\left(a'_{i,k}.D_k+b_i\right)+q_{i-1}^{j+1}.\sum_{k=i-1}^{i+1} a''_{i,k}.D_k = q_i^j \tag{38}$$

F.8 ACKNOWLEDGEMENTS

Unpublished CO_2 and CH_4 data on Vostok firn air were kindly provided by E. Dlugokencky and P. Tans at

NOAA/CMDL, and D. Blake at University of California in Irvine. We should like to thank Catherine Ritz, Jerôme Chappelaz, Dominique Raynaud for their encouraging comments, and Christian Vincent who initiated this study. This work was supported by the Programme National d'Etude du Climat (PNEDC).

F.9 REFERENCES

Backus, G. E., and Gilbert, J. F. (1967) Numerical application of a formalism for geophysical inverse problems. *Geophys. Roy. Astron. Soc.*, **13**, 247-276.

Backus, G. E., and Gilbert, J. F. (1968) The resolving power of gross earth data. *Geophys. Roy. Astron. Soc.*, **16**, 169-205.

Bender, M.L., T. Sowers, J.M. Barnola, and Chappellaz J. (1994) Changes in the O_2/N_2 ratio of the atmosphere during recent decades reflected in the composition of air in the firn at Vostok. *Geophys. Res. Lett.*, **21**, 189-192.

Bzowski, J., Kestin, J., Mason, E.A., and Uribe, F.J. (1990) Equilibrium and transport properties of gas mixtures at low density: eleven polyatomic gases and five noble gases. *J.Phys.Chem.Ref.data*, **19**, 1179-1232.

Craig, H., Horibe, Y. And Sowers, T. (1988) Gravitational separation of gases and isotopes in polar ice caps. *Science*, **242**, 1675-1678.

Craig, H. and Wiens, R. C. (1996) Gravitational enrichment of $^{84}Kr/^{36}Ar$ ratios in polar ice caps: a measure of firn thickness and accumulation temperature. *Science*, **271**, 1708-1710

Dalrymple, P.C, Lettau, H. H., Wollaston, S. H. (1966) South pole micrometeorology program: data analysis, in Studies in Antarctic Meteorology, *Antarct. Res. Ser*, **9**, edited by M. J. Rubin, pp 13-57, AGU, Washington, D. C.

Dlugokencky, E.J., Lang, P.M., Masarie, K.A. and Steele, L.P. (1994) Atmospheric CH_4 records from sites in the NOAA/CMDL air sampling network, South Pole, in *Trends '93: a Compendium of Data on Global Change*, edited by Boden, T.A., Kaiser, D.P., Sepanski, R.J. and Stoss, F.W., 274-350.

Gibbs (1928) *Thermodynamics*, vol 1. Yale univ. Press, New Haven.

Etheridge, D.M., Pearman, G.I. and Fraser, P.J. (1992) Changes in tropospheric methane between 1841 and 1978 from a high accumulation-rate Antarctic ice core. *Tellus*, **44B**, 282-294.

Etheridge, D.M., Steele, L.P., Langenfelds, R.L. and Francey, R.J. (1996) Natural and anthropogenic changes in atmospheric CO_2 over the last 1000 years from air in Antarctic ice and firn. *J. Geophys. res.*, **101D2**, 4115-4128.

Keeling, C.D. and Whorf, T.P. (1994) Atmospheric CO_2 records from sites in the SIO air sampling network, South Pole, in *Trends '93: a Compendium of Data on Global Change*, edited by Boden, T.A., Kaiser, D.P., Sepanski, R.J. and Stoss, F.W., 16-26.

Langenfelds, R.L., Fraser, P.J., Francey, R.J., Steele, L. P., Porter L. W. And Allison C.E. (1996) The cape grim air archive: the first seventeen years, 1978-1995, in *Baseline atmospheric program (Australia) 1994-1995*, 53-70.

Levenspiel, O., and Smith, W.K. (1957) Notes on the diffusion-type model for the longitudinal mixing of fluids in flow. *Chemical Engineering Science*, **6**, 227-233.

MacAyeal, D. R., Firestone J., and Waddington E. (1991) Paleothermometry by control methods. *Journal of Glaciology*, **37**, 326-338.

MacAyeal, D. R., Firestone J., and Waddington E. (1991) Paleothermometry redux. *Journal of Glaciology*, **39**, 423-431.

Menke (1989) Geophysical data analysis: discrete inverse theory. *International Geophysics Series*, **45**.

Press, W. H., Flannery, B.P., Teukolsky S.A. and Vetterling W. T. (1992) *Numerical recipies*. Cambridge University Press, Cambridge, U.K.

Schwander, J., B. Stauffer and A. Sigg, (1988) Air mixing in firn and the age of the air at pore close off. *Annals. Glacio.*, **10**, 141-145.

Schwander J. (1989) The transformation of snow to ice and the occlusion of gases. In *The Environmental Record in Glaciers and Ice Sheets*. Ed H. Oeschger and C.C. Langway. (Wiley).

Schwander, J., Barnola, J.-M., Andrie, C., Leuenberger, M., Ludin, A., Raynaud, D. and Stauffer, B. (1993) The age of the air and in the ice at Summit, Greenland. *J. Geophys. Res.*, **98D**, 2831-2838.

Sowers, T., M. Bender, D. Raynaud and Y.S. Korotkevich. (1992) d15N of N2 in air trapped in polar ice : a tracer of gas transport in the firn and a possible constraint on ice age-gas age differences. *J. Geophys. Res.*, **97D**, 683-697.

Tarantola, A. (1987) *Inverse problem theory, methods for data fitting and model parameter estimation*, Published by Elsevier Science Publishers B. V., New York.

Trudinger, C.M., I.G. Enting, D.M. Etheridge, R.J. Francey, V. Levchenko, L.P. Steele, D. Raynaud and L.Arnaud. (1997) Modelling air movement and bubble trapping in firn. *J. Geophys. Res.*, **102D,** 6747-6763.

Références bibliographiques

Alley, R.B. (1980) Densification and recrystallisation of firn at Dome C, East Antarctica. *Institute of Polar Studies Report* **77**.

Alley, R.B., Bolzan J.F. and Whillans I.M. (1982) Polar firn densification and grain growth. *Ann. Glaciol.*, **3**, 7-11.

Alley, R.B., Perepezko J.H. and Bentley C.R. (1986a) Grain growth in polar ice : I. Theory. *J. Glaciol.*, **32** (112), 415-424.

Alley, R.B., Perepezko J.H. and Bentley C.R. (1986b) Grain growth in polar ice : II. Application. *J. Glaciol.*, **32** (112), 425-433.

Alley, R.B. (1986) Three- dimensional coordination number from two-dimensional measurements : a new method. *J. Glaciol.*, **32** (112), 391-396.

Alley, R. B. (1987a) Firn densification by grain boundary sliding: a first model. *J. de Phyique*, **48** (C1), 249-256.

Alley, R.B. (1987b) Texture of polar firn for remote sensing. *Ann. of Glaciol.*, **9**, 1-4.

Alley, R.B. (1988) Concerning the deposition and diagenesis of strata in polar firn. *J. Glaciol.*, **34** (118), 283-288.

Alley, R.B. and Koci B.R. (1988) Ice-core analysis at site A, Greenland : Preliminary results. *Ann. Glaciol.*, **10**, 1-4.

Alley, R. B. and Bentley C. R. (1988) Ice-core analysis on the Siple coast of west Antarctica. *Ann. Glaciol.*, **11**, 1-7.

Amouroux, J., Sanchez B. et Saint-Yrieix A. (1978) Mise au point d'une technique chromatographique pour la détermination des coefficients de diffusion. *Bulletin de la Société Chimique de France*, **11-12**, 462-466.

Anderson, D. L. and Benson C. S. (1963) The densification and diagenesis of snow. *Ice and Snow, the MIT Press,* W. D. Kingery, Editor, 391-411.

Anderson, M.P., Grest G.S. and Srolovitz D.J. (1985) Grain growth in three dimensions : a lattice model. *Scripta metall.*, **19**, 225.

Anderson, M.P., Grest G.S. and Srolovitz D.J. (1989) Computer simulation of normal grain growth in three dimensions. *Phil. Mag. B*, **59** (3), 293-329.

Anderson, M.P., Srolovitz D.J.,Grest G.S., and Sahni P.S. (1984) Computer simulation of grain growth-I. Kinetics. *Acta metall.*, **32** (5), 783-791.

Aparicio, N.D. and Cocks A.C.F. (1995) On the representation of random pakings of spheres for sintering simulations. *Acta metall. mater.*, **43** (10), 3873-3884.

Aris, R. (1956) On the dispersion of a solute in a fluid flowing through a tube. *Proc. Roy. Soc.*, London, **A235**, 67.

Arnaud, L., Lipenkov V. Ya., Barnola J. M., Pimienta P. and Duval P. (1997) Densification of firn and bubbly ice in polar ice sheets: a clear illustration of the hot-pressing of ceramics and metals. Submitted in *J. of Materials Science.*

Arnaud, L., Lipenkov V. Ya., Barnola J. M., Gay M. and Duval P. (1997) Modelling of the densification of polar firn ; Characterization of the snow-firn transition. Submitted in *Ann. Glaciol.*

Arons, E. M. and Colbeck S. C. 1995. Geometry of heat and mass transfer in dry snow: a review of theory and experiment. *Reviews of Geophysics,* **33** (4), 463-493.

Arzt, E. (1982) The influence of an increasing particle coordination on the densification of spherical powders. *Acta Metall.* **30**, 1883-1890.

Arzt, E., Ashby M.F. and Easterling K.E. (1983) Practical applications of hot-isostatic pressing diagrams: four case studies. *Metallurgical Trans. A*, **14**, 211-221.

Ashby, M.F. (1990) *Software for constructing maps for sintering and isostatic pressing diagrams: HIP 6.0, and operating manual.* Cambridge, University Engineering Department.

Atkinson, H.V. (1988) Overview 65: theory of normal grain growth in pure single phase systems. *Acta metall.*, **36** (3), 469-491.

Bader, H. and others. 1939. Der Schnee und seine Metamorphose. *Beiträge zur Geologie der Schweiz. Geotechnische Serie. Hydrologie, Lief.3.* (English translation : *U.S. S.I.P.R.E Res. Rep.,* **26.**)

Bader, H. (1960) Theory of densification of dry snow on high polar glaciers I. *S.I.P.R.E. Res. Rep.*, **69.**

Bader, H. (1962) Theory of densification of dry snow on high polar glaciers II. *C.R.R.E.L. Res. Rep.*,**108.** (aussi publié dans Kingery (1960) 351-376)

Barkov, N.I. (1973) *Materialy Glyatsiologicheskikh Issledonaniy. Khronika. Obsuzhdeniya* **22**,77.

Barkov, N.I. and Lipenkov V.Ya. (1984) Numerical characteristics of ice structure down to a depth of 1400m in the region of Vostok station, Antarctica. *Materialy Glyatsiologicheskikh Issledonaniy. Khronika. Obsuzhdeniya*, **51**, 178-186.

Barnola, J.M., Pimienta P., Raynaud D., and Korotkevich Y.S. (1991) CO_2-climate relationship as deduced from the Vostok ice core: a re-examination based on new measurments and on a re-evaluation of the air dating. *Tellus*, **43** (B), 83-90.

Barnola, J.M., Anklin M., Porcheron J., Raynaud, D., Schwander J. And Stauffer B. (1995) CO2 evolution during the last millenium as recorded by Antarctic and Greenland ice. *Tellus*, **47** (B), 264-272.

Battle, M., Bender M., Sowers T., Tans P.P., Butler J.H., Elkins J.W., Ellis J.T., Conway T., Zhang N., Lang P., and Clarke A.D. (1996) Atmospheric gas concentrations over the past century measured in air from firn at the South Pole. *Nature*, **383**, 231-235.

Beck, P.A. (1954) *Phil. Mag. Suppl.*, **3**, 245.

Bender, M., Sowers T. and Lipenkov V. Ya. (1995) On the concentration of O_2, N_2, and Ar in trapped gases from ice cores. *J. Geophys. Res.*, **100** (D9), 18,651-18,660.

Benson, C.S. (1962) Stratigraphic Studies in the Snow and Firn of the Greenland Ice Sheet. *SIPRE Res. Rep.*, **70**, 76-83.

Bernache-Assolant, D. (1993) *Chimie-Physique du frittage.* ed. Hermès, Paris.

Blanc, A. (1908) Recherche sur les mobilités des ions dans les gaz. *J. Phys.*, **7**, 825-839.

Bohemen, J. and Purnell J.H. (1961) Diffusional band spreading in gas-chromatographic columns. Part I. The evolution of unsorbed gases. *J. Chem. Soc.*, London, 360.

Boushehri, A., Bzowski J., Kestin J. and Mason E.A. Equilibrium and transport properties of polyatomic gases. *J. Phys. Chem. Ref. Data*, **16** (3), 447-451.

Brook, R.J. (1969) Pores and grain growth kinetics. *J. Am. Ceram. Soc.*, **52** (6), 339-340.

Budworth, D.W. (1970) Theory of pore closure during sintering. *Trans. Br. Ceram. Soc.*, **69** (1), 29-31.

Burke, J.E. and Turnbull, D. (1952) Recrystallization and grain growth. *Progress in Metal Physics*, **3**, 220-292.

Bzowski, J., Kestin J., Mason E.A. and Uribe F.J. (1990) Equilibrium and transport properties of gas mixtures at low density: Eleven polyatomic gases and five noble gases. *J. Phys. Chem. Ref. Data*, **19** (5), 1179-1232.

Cahn, J.W. (1962) The impurity-drag effect in grain boundary motion. *Acta metall.*, **36** (3), 469-491.

Chermant, J.L., Coster M., Jernot J.P. and Dupain J.L. (1980) Morphological analysis of sintering. *J. of Microscopy*, **121**, 89-98.

Coble, R.L. (1961a) Sintering crystalline solids, I. Intermediate and final state diffusion models. *J. Appl. Phys.*, **32**, 787-792.

Coble, R.L. (1961b) Sintering crystalline solids, II. Experimental test of diffusion models in powder compacts. *J. Appl. Phys.*, **32**, 793-799.

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

Colbeck, S.C. (1989) Air movement in snow due to wind pumping. *J. Glaciol.*, **35** (120),209-213.

Colbeck, S.C. (1991) The layered caracter of snow covers. *Rev. Geophys.*, **29**, 81-96.

Coster, M. and Chermant J.L. *ed.* (1989) *Précis d'analyse d'image.* Presses du C.N.R.S. Fr.

Craig, H., Chou C.C., Welhan J.A., Stevens C.M. and Engelkemeir A. (1988a) The isotopic composition of methane in polar ice cores. *Science*, **242**, 1535-1539.

Craig, H., Horibe Y. and Sowers T. (1988b) Gravitational separation of gases and isotopes in polar ice caps. *Science*, **242**, 1675-1678.

Craig, H. and Wiens R.C. (1996) Gravitational enrichment of $^{84}Kr/^{36}Ar$ ratios in polar ice caps: A measure of firn thickness and accumulation temperature. *Science*, **271**, 1708-1710.

Dlugokencky, E.J., Lang P.M., Masarie K.A. and Steele L.P. (1994) Atmospheric CH_4 records from sites in the NOAA/CMDL air sampling network, South Pole, in *Trends '93: a Compendium of Data on Global Change*, edited by Boden, T.A., Kaiser, D.P., Sepanski, R.J. and Stoss, F.W., 274-350.

Duval, P. and Lorius C. (1980) Crystal size and climatic record down to the last ice age from Antarctic ice. *Earth planet. Sci. Letters*, **48**, 59-64.

Duval, P., Ashby M.F. and Andermann I. (1983) Rate-controlling processes in the creep of polycrystalline ice. *J. Phys. Chem.*, **87**, 4066-4074.

Duval, P. (1985) Grain growth and mechanical behavior of polar ice. *Ann. Glaciol.*, **6**, 79-82.

Enting, I.G. (1987) On the application of lattice statistics to bubble trapping in ice. *Tellus*, **39** (B), 100-113.

Enting, I.G. (1993) Statistics of firn closure: A simulation study. *J. Glaciol.*, **39** (131), 133-142.

Etheridge, D.M. and Wookey C.W. (1989) Ice core drilling at a high accumulation area of law dome, Antarctica in Proc. of the III Int. Workshop on ice core drilling technology, Grenoble, oct. 1988 in *Ice Core Drilling.*

Etheridge, D.M., Pearman G.I. and Fraser P.J. (1992) Changes in tropospheric methane between 1841 and 1978 from a high accumulation-rate Antarctic ice core. *Tellus*, **44B**, 282-294.

Etheridge, D.M., Steele L.P., Langenfelds R.L. and Francey R.J. (1996) Natural and anthropogenic changes in atmospheric CO_2 over the last 1000 years from air in Antarctic ice and firn. *J. Geophys. res.*, **101D2**, 4115-4128.

Feltham, P. (1957) Grain growth in metals. *Acta metall.*, **5**, 97-105.

Fischmeister, H.F. (1975) Characterization of porous structure by stereological measurements. *Powder Metallurgy International*, 7 (4), 178-188.

Fischmeister, H. F. and Arzt E. (1983) Densification of powders by particle deformation. *Powder Metallurgy,* **26** (2), 82-88.

Fortuin, J.P.F. and Oerlemans, J. (1990) Parametrization of the annual surface temperature and mass balance of Antarctica. *Ann. Glaciol.*, **14**, 78-93.

Fuchs, A. (1959) Some structural properties of Greenland snow. *S.I.P.R.E. Res. Rep.,* **42**, 1-24.

Fullman, R.L. (1953) Measurements of particle sizes in opaque bodies. *Transactions of the metallurgical Society of AIME*, **197**, 447-452.

Gibbs, J.W. (1928) Vol. 1, Thermodynamics, Ed. Yale Univ. Press, New Haven.

Gibson, L.J. and Ashby M.F. (1988) *Cellular solids: Structure and properties.* Pergamon Press, New York.

Giddings, J.C. and Seaser S.L. (1960) Rapid determination of gaseous diffusion coefficient by means of gas chromatography apparatus. *J. Chem. Phys.*, **33**, 1579.

Good, W. (1982) Structural investigations of snow and ice on core III from the drilling on Vernagtfener, Austria, in 1979. *Z. Gletscherkd. Glazialgeol.*, **18** (1), 53-64.

Gow, A. J. (1968) Deep core studies of the accumulation and densification of snow at Byrd Station and Little America V, Antarctica. *C.R.R.E.L ; Res. Rep.* **197**.

Gow, A.J. (1969) On the rates of growth of grains and crystals in South Polar firn. *J. Glaciol.*, **8** (53), 241-252.

Gow, A. J. (1970) Deep core studies of the crystal structure and fabrics of Antarctic glacier ice. *C.R.R.E.L. Res. Rep.*, **282.**

Gow, A.J. (1971) Depth-time-temperature relationship of ice crystal growth in polar glacier. *C.R.R.E.L. Res.Rep.*, **300.**

Gow, A. J. (1975) Time-temperature dependence of sintering in perennial isothermal snowpacks. Symposium on Snow Mechanics, Grindelwald, avril 1974. *A.I.H.S. Publication* **114,** 25-41.

Gow, A. J. and Wiliamson T. (1976) Rheological implications of the internal structure and crystal fabrics of the West Antartic ice sheet as revealed by deep core drilling at Byrd Station. *C.R.R.E.L. Rep.* **76-35.**

Greskovich, C. and Lay K.W. (1972) Grain growth in very porous Al_2O_3 compacts. *J. Am. Ceram. Soc.* **55** (3), 142-146.

Grushka, E. and Maynard V. (1972) Measurement of gaseous diffusion coefficients by gas chromatography. *J. Chem. Education*, **49** (8), 565-567.

Herron, M. M. and Langway C.C. (1980) Firn densification: an empirical model. *J.Glaciol.*, **25** (93), 373-385.

Herron, M. M. and Langway C.C. (1982) A comparaison of ice fabrics and textures at Camp Century, Greenland and Byrd Station, Antarctica. *Ann. Glaciol.*, **3**, 118-124.

Hillert, M. (1965) On the theory of normal and abnormal grain growth. *Acta metall.*, **13**, 227-238.

Hobbs, P.V. (1974) *Ice physics*. Clarendon Press, Oxford.

Hsueh, C.H., Evans A.G. and Coble R.L. (1982) Overview 22: microstructure development during final/intermediate stage sintering-I. Pore/grain boundary separation. *Acta metall.*, **30** (7), 1269-1279.

Hu, H. (1974) *Can. metall. Q.*, **13**, 275.

Hunderi, O. and Ryum N. (1980) The kinetics of normal grain growth. *J. Materials Science*, **15**, 1104-1108.

Jouzel, J., Lorius C., Petit J.R., Genthon C., Barkov N.I., kotlaykov V.M. and Petrov V.M. (1987) Vostok ice core: a continuous isotope temperature record over the last climatic cycle (160,000 years). *Nature*, **6138**, 403-408.

Kameda, T., Hitoshi S., Kawada K., Watanabe O. and Clausen H.B. (1994) An empirical relation between overburden pressure and firn density. *Ann. Glaciol.*, **20**, 87-94.

Keeling, C.D. and Whorf T.P. (1994) Atmospheric CO_2 records from sites in the SIO air sampling network, South Pole, in *Trends '93: a Compendium of Data on Global Change*, edited by Boden, T.A., Kaiser, D.P., Sepanski, R.J. and Stoss, F.W., 16-26.

Kingery, W.D. and François B. (1965) Grain growth in porous compacts. *J. Am. Ceram. Soc.,* **48** (10), 546-547.

Kinosita, S. and G. Wakahama. (1959) Thin sections of deposited snow made by the use of aniline. *Contr. Inst. Low Temp. Sci.*, **A 15**, 35-45.

Kojima, K. (1964) Densification of snow in Antarctica. *Antarct. Res. Ser.*, **2**, 157-218.

Kry, P.R. (1975) Quantitative stereological analysis of grain bonds in snow. *J. Glaciol.*, **14** (12), 467-477.

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

Langenfelds, R.L., Fraser P.J., Francey R.J., Steele L. P., Porter L. W. and Allison C.E. (1996) The cape grim air archive: the first seventeen years, 1978-1995, in *Baseline atmospheric program (Australia) 1994-1995*, 53-70.

Langway, C.C. (1967) Stratigraphic analysis of a deep ice core from Greenland. *C.R.R.E.L Res. Rep.* **77**.

Lebel, B. (1979) Porosité et teneur en gaz de la glace récente; application à l'étude des carottes prélevées en profondeur. *Thèse de Doctorat de l'Université Joseph Fourier de Grenoble.*

Legrand, M.R., Lorius C., Barkov N.I. and Petrov V.N. (1988) Vostok (Antarctica) ice core: Atmospheric chemistry changes over the last climatic cycle (160,000 years). *Atmospheric Environement*, **22** (2), 317-331.

Levenspiel, O. and Smith W.K. (1957) Notes on the diffusion-type model for the longitudinal mixing fluids in flow. *Chemical Engineering Science*, **6**, 227-233.

Lipenkov, V. Ya., Salamatin A. N. and Duval P. (1997) Bubbly ice densification in ice sheets: II. Applications.In press *J. Glaciol.*

Lorius, C., Jouzel J., Merlivat L., Barkov N.I., Korotkevich Y.S. and Kotlaykov V.M. (1985) A 150,000 years climatic record from Antarctic ice. *Nature*, **316** (6029), 591-596.

Louat, N.P. (1974) On the theory of normal grain growth. *Acta metall.*, **22**, 721-724.

Maeno, N. (1982) Densification rates of snow at polar glaciers. *Mem. Nat. Inst. Polar Res., Spec. Issue*, **24**, 204-211.

Maeno, N. and Ebinuma T. (1983) Pressure sintering of ice and its implication to the densification of snow at polar glaciers and ice sheets. *J. Phys. Chem.*, **87**, 4103-4110.

Marrero, T.R. and Mason E.A. (1972) Gaseous diffusion coefficients. *J. Phys. Chem. Ref. Data*, **1** (1), 3-110.

Martinerie, P. (1990) Teneur en gaz des glaces polaires. Variations géographiques actuelles, variations au cours du dernier cycle climatique dans la région de Vostok. *Thèse de Doctorat de l'Université Joseph Fourier de Grenoble*

Martinerie, P., Lipenkov V. Ya., Raynaud D., Chapellaz J., Barkov N. I. and Lorius C. (1994) Air mixing paleo record in the Vostok core (Antarctica): a mixed record of climatic and glaciological parameters. *J. Geophys. Res.*, **99** (D5), 10,565-10,576.

Martinerie, P.,Raynaud D., Etheridge D.M., Barnola J.M. and Mazaudier D. (1992) Physical and climatic parameters wich influence the air content in polar ice. *Earth and Planetary Science Letters*, **112**, 1-13.

Mason, G. (1968) Radial distribution functions from small packings of spheres. *Nature*, **217**, 733-735.

McGeary, R.K. (1961) Mechanical packing of spherical particles. *J. Am. Ceram. Soc.*, **44** (10), 513-522.

Mendelson, M.I. (1969) Average grain size in polycrystalline ceramics. *J. Am. Ceram. Soc.*, **52**, 443-446.

Miller, S.L. (1969) Clathrate hydrates of air in Antarctic ice. *Science*, **165** (3892), 489-490.

Najafi, B. , Mason E.A. and Kestin J. (1982) Improved corresponding states principle for the noble gases. *Physica*, **119** (A), 387-440.

Nakaya, U. and Kuroiwa D. (1967) Physical properties and internal structure of Greenland snow. *In* Oura, H. (Ed.) *Physics of Snow and Ice*, **1**, Inst. Low Temp. Sci., Hokkaido Univ., Sapporo, Japan 953-971.

Narita, H. (1969) Measurement of the specific surface of deposited snow I. *Low Temp. Sci.*, **A27**, 77-86.

Narita, H. (1971) Measurement of the specific surface of deposited snow II. *Low Temp. Sci.*, **A29**, 69-79.

Narita, H., Maeno N. and Nakawo M. (1978) Structural characteristics of firn and ice cores drilled at Mizuho Station, East Antarctica. *Mem. Natl Inst. Polar Res., Spec. Issue*, **10**, 48-61.

Nichols, F.A. (1966) Theory of grain growth in porous compacts. *J. Applied Physics,* **37** (13), 4599-4602.

Nishida, K. and Narita H. (1996) Three-dimensional observations of ice crystal characteristics in polar ice sheets. *J. Geophys. Res.*, **101** (D16), 21-311-21,317.

Nishimura, H., Maeno N. and Satow K. (1983) Initial stage of densification of snow in Mizuho Plateau, Antarctica. *Mem. Nat. Inst. Polar Res. Spec. Issue*, **29**, 149.

Pande, C.S. (1987) On the stochastic theory of grain growth. *Acta metall.*, **35** (11), 2671-2678.

Perla, R. (1982) Preparation of section planes in snow specimens. *J. Glaciol.*, **28** (98), 199-204.

Petit, J.R., Duval P. and Lorius C. (1987) Long-term climatic changes indicated by crystal growth in polar ice. *Nature*, **326** (6108), 62-64.

Petit, J.R., Mounier L., Jouzel J., Korotkevich Y., Kotlyakov V. and Lorius C. (1990) Paleoclimatological and chronological implications of the Vostok core dust record. *Nature*, **343**, 56-58.

Perry, R.H. and Chilton C.H. (1973) *Chemical Engineers Handbook.* 5th ed., Sect.3, McGraw-hill, New-york.

Pimienta, P. (1987) Etude du comportement mécanique des glaces polycristallines aux faibles contraintes; applications aux glaces des calottes polaires. *Thèse de Doctorat de l'Université Joseph Fourier de Grenoble.*

Pimienta, P. and Duval P. (1987) Rate controlling processes in the creep of polar glacier ice. Proc. Of the VII Int. Symposium on the Physics and Chemistry of Ice. *J. de Physique*, **48** (C1), 243-248.

Raynaud, D. (1977) Les inclusions gazeuses de la glace de glacier; leur utilisation comme indicateur du site de formation de la glace polaire; applications climatiques et rhéologiques. *Thèse de Doctorat de l'Université Joseph Fourier de Grenoble.*

Raynaud, D., Jouzel J., Barnola J. M., Chapellaz J., Delmas R. J. and Lorius C. (1993) The ice record of greenhouse gases. *Science,* **259,** 926-934.

Rommelaere, V., Arnaud L. and Barnola J.M. (1997) Reconstructing recent atmospheric trace gas concentrations from polar firn and bubbly ice data by inverse methods.Submitted in *J. Geophys. Res.*

Schytt, V. (1958) Glaciology II. Snow studies at Maudheim. Snow studies inland. The inner structure of the ice shelf at Maudheim as shown by core drilling. *Norwegian-British-Swedish Antarctic Expedition, 1949-1952. Sci. Results*, **4** (2A), 1-64.

Shabtaie, S. and C.R. Bentley. (1994) Unified theory of electrical conduction in firn and ice : Site percolation and conduction in snow and firn. *J. Geophys. Res.*, **99** (B10), 19757-19769.

Salamatin, A. N., Lipenkov V. Ya. and Duval P. (1997) Bubbly ice densification in ice sheets: I. Theory. In press *J. of Glaciology.*

Schwander, J. and Stauffer B. (1984) Age difference between polar ice and the air trapped in its bubbles. *Nature*, **311**, 45-47.

Schwander, J., Stauffer B. and Sigg A. (1988) Air mixing in firn and the age of the air at pore close-off. *Ann. Glaciol.*, **10**, 141-145.

Schwander, J. (1989) The transformation of snow to ice and the occlusion of gases, in *The environmental record in glaciers and ice sheets*, Ed. Oeschger, H., and Langway, C.C., 53-67, Wiley, J., New York.

Schwander, J., Barnola J.M., Andrie C., Leuenberger M., Ludin A., Raynaud D. and Stauffer B. (1993) The age of the air in the firn and the ice at Summit, Greenland. *J. Geophys. Res.*, **98** D, 2831-2838.

Schwander, J., Sowers T., Barnola J.M., Blunier T., Fuchs A. and Malaize B. (1997) Age scale of the air in the Summit ice - Implication for glacial-interglacial temperature change.

Scott, G.D. (1962) Radial distribution of randon close paking of equal spheres. *Nature*, **194**, 956-957.

Sommerfeld, R. A. and La Chapelle E. (1970) The classification of snow metamorphism. *J. of Glaciology,* **9**, 3-17.

Sowers, T., Bender M., Raynaud D. and Korotkevich Y.S. (1992) $\delta^{15}N$ of N_2 in air trapped in polar ice: A tracer of gas transport in the firn and a possible constraint on ice age-gas age differences. *J. Geophys. Res.*, 97 (D14), 15,683-15,697.

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

Srolovitz D.J., Anderson M.P. and Grest G.S. (1984b) Computer simulation of grain growth-III. Influence of a particle dispersion. *Acta metall.*, **32** (9), 1429-1438.

Stauffer, B., Schwander J. And Oeschger H. (1985) Enclosure of air during metamorphosis of dry firn to ice. *Ann. Glaciol.*, **6**, 108-112.

Stephenson, P.J. (1967) Some considerations of snow metamorphism in the Antarctic ice sheet in the light of ice crystal studies. *In* Oura, H. (Ed.) *Physics of Snow and Ice*, **1**, Inst. Low Temp. Sci., Hokkaido Univ., Sapporo, Japan 725-740.

Trundinger, C.M., Enting I.G., Etheridge D.M., Francey R.J., Levchenko V.A., Steele L.P., Raynaud D. and Arnaud L. (1997) Modelling air movement and bubble trapping in firn. *J. Geophys. Res.*, **102** (D6), 6747-6763.

Underwood, E.E. *ed.* (1970) *Quantitative Stereology*. Reading, MA, Addison-Wesley Publishing.

Van Deemter, J.J., Zuiderweg F.J. and Klingenberg A. (1956) Longitudinal diffusion and resistance to mass transfer as cause of nonideality in chromatography. *Chemical Engineering Science*, **5**, 271-289.

Vassoille, R., Mai C., Perez J., Tatibouet J., Duval P. and Maccagnan M. (1980) Anomalous behaviour of Dome C ice core (East Antarctica) studied by mechanical damping measurements. *Ann. Geophys.*, **36** (4), 491-498.

Vincent, C., Vallon M., Pinglot F., Funk M. and Reynaud L. (1997) Snow accumulation and ice flow at Dome du Gouter (4300 m). Submitted in *J. Glaciol.*

Wilkinson, D.S. (1988) A pressure- sintering model for the densification of polar firn and glacier ice. *J. Glaciol.*, **34** (116), 40-45.

Wilkinson, D.S. and Ashby M.F. (1975) Pressure sintering by power law creep. *Acta metal.*, **23**, 1277-1285.

Zheng, J. and Johnson P.E. (1993) Evolution of topology during simulated sintering of powder compacts. *J. Am. Ceram. Soc.*, **76** (11), 2760-2768.