



HAL
open science

Contribution à l'élaboration d'un modèle d'évolution physico-chimique de la neige

Josué Bock

► **To cite this version:**

Josué Bock. Contribution à l'élaboration d'un modèle d'évolution physico-chimique de la neige. Sciences de la Terre. Université de Grenoble, 2012. Français. NNT : 2012GRENU037 . tel-00870428

HAL Id: tel-00870428

<https://theses.hal.science/tel-00870428>

Submitted on 7 Oct 2013

HAL is a multi-disciplinary open access archive for the deposit and dissemination of scientific research documents, whether they are published or not. The documents may come from teaching and research institutions in France or abroad, or from public or private research centers.

L'archive ouverte pluridisciplinaire **HAL**, est destinée au dépôt et à la diffusion de documents scientifiques de niveau recherche, publiés ou non, émanant des établissements d'enseignement et de recherche français ou étrangers, des laboratoires publics ou privés.

THÈSE

Pour obtenir le grade de

DOCTEUR DE L'UNIVERSITÉ DE GRENOBLE

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

Arrêté ministériel : 7 août 2006

Présentée par

Josué Bock

Thèse dirigée par **Hans-Werner JACOBI**
et codirigée par **Christian GEORGE**

préparée au sein du **Laboratoire de Glaciologie et Géophysique de l'Environnement**
et de l'**École doctorale Terre, Univers, Environnement**

Contribution à l'élaboration d'un modèle d'évolution physico-chimique de la neige

Thèse soutenue publiquement le **2 mai 2012**,
devant le jury composé de :

M^{me} Anne MONOD

Professeur CNRS, LCE-IRA, Université d'Aix-Marseille, Rapporteur

M. Sylvain PICAUD

Directeur de recherche CNRS, UTINAM, Université de Franche-Comté,
Rapporteur

M. Thorsten BARTELS-RAUSCH

Chargé de recherche, Paul Scherrer Institut, Examineur

M. Jean BRAUN

Professeur CNRS, LGCA, Université de Grenoble, Examineur

M. Hans-Werner JACOBI

Chargé de recherche CNRS, LGGE, Université de Grenoble, Directeur de thèse

M. Christian GEORGE

Directeur de recherche CNRS, IRCELYON, Université Claude Bernard Lyon 1,
Co-Directeur de thèse



La science efface l'ignorance d'hier et
révèle l'ignorance de demain.

Jean-Claude AMEISEN
*Dans la lumière et les ombres - Darwin
et le bouleversement du monde*

Remerciements

En premier lieu, je tiens à remercier les membres de mon jury, et tout particulièrement Anne Monod et Sylvain Picaud, pour avoir accepté d'évaluer ma thèse, car j'imagine bien la difficulté que cela peut représenter, avec un sujet aussi controversé que celui-ci. Merci pour vos remarques et vos questions nombreuses et instructives, tant dans vos rapports que lors de ma soutenance. Je remercie également à Jean Braun d'avoir accepté de présider mon jury de thèse, ainsi que Thorsten Bartels-Rausch pour l'intérêt porté à mon travail.

Il est d'usage de remercier également les directeurs de thèse, et j'avoue que ce n'est pas tâche aisée te concernant, Hans-Werner. Ce n'est pas grâce à toi que j'ai pu apprendre sur les plans de la remise en cause ou de la droiture dans l'adversité. Je peux néanmoins te remercier d'avoir proposé un sujet de thèse à multiples facettes, réellement passionnant, et riche en rebondissements ; je te remercie également de m'avoir laissé mener ma barque sans me mettre trop de bâtons dans les roues pour la deuxième partie de ma thèse, de loin la plus enrichissante.

Christian, tu as été sollicité au tournant de ma thèse pour en assurer la codirection, et je te remercie d'avoir accepté cette difficile mission, qui devait s'apparenter à se jeter dans une fosse aux lions ! Merci également pour nos discussions, qui bien que peu suivies étaient toujours instructives et encourageantes.

Joël, tu m'as aidé à reprendre un cap, à tracer les contours d'un nouveau sujet et tu m'as accompagné pendant toute cette seconde partie de ma thèse. Un grand merci pour le soutien que tu m'as apporté, y compris lorsque tu étais en mission avec des connexions internet bien limitées.

Ghislain, je te remercie également pour ta contribution clé, au travers des températures modélisées, ainsi que pour les discussions enrichissantes que nous avons pu avoir.

Florent, dès les premiers mois de ma thèse, tu avais compris et tu m'avais averti que le sujet sur lequel je parlais était pour le moins bancal... Il m'aura fallu encore tout un temps avant de réaliser que tu avais vu juste. Merci d'avoir fait ton possible pour m'aider à réorienter ma thèse, merci pour ta clairvoyance, et ton appui durant toute cette période. Merci enfin de m'avoir donné l'occasion de participer à la mission OASIS, avec tout ce qui en a découlé en terme d'apprentissages et d'ouverture.

Je remercie également tout ceux avec qui j'ai eu l'occasion d'échanger et qui ont pu m'apporter conseils et idées, je pense notamment à Samuel, Laurent, Stef, Didier, Mimi, Frédérique. Patricia, merci de m'avoir donné l'occasion, au travers de mon stage de master, de mettre pour la première fois le pied au LGGE ; ce stage reste pour moi une très bonne expérience. Merci aussi d'avoir pris en main la rédaction de notre article pour réussir à le mener jusqu'à publication.

Merci à tout ceux, au sein du labo, avec qui j'ai pu partager de bons moments, mais aussi les moments difficiles, Cécile et Nico, pour votre appui en tant que représentants doctorants dans ces réunions bien pesantes, Isabel, Joseph, Manu, Soazig, merci.

Et pour tout ce qui se jouait hors du labo, je remercie toute la bande de la creuf avec qui on a partagé cas concrets, postes de secours, formations, renforts... Autant d'occasions de souffler un peu et de relativiser les choses !

Merci aux grimpeurs, et tout particulièrement à Violaine pour ton assurance toujours aussi rassurant et pour toutes nos discussions.

Merci Anne, pour le bout de chemin partagé par-delà les difficultés de nos thèses respectives.

Merci Maman, Nathaëlle, Yvonne, pour votre présence et votre soutien de tous les instants, merci d'être là.

Table des matières

Introduction	1
1 La neige et ses propriétés physico-chimiques : étude bibliographique	7
1.1 Structure de la glace : notions cristallographiques	8
1.1.1 Cristallographie de la glace Ih	9
1.1.2 Défauts de la structure cristalline	10
1.2 Formation des cristaux de neige dans l’atmosphère	12
1.2.1 Conditions et processus de croissance des flocons	12
1.2.2 Formes des cristaux de neige	13
1.3 Processus physiques du métamorphisme et modèles associés	17
1.3.1 Transformations de la neige post-dépôt : le métamorphisme	18
1.3.2 Grandeurs physiques caractérisant la physique de la neige	20
1.3.3 Modèles d’évolution physique de la neige	22
1.4 La chimie de la neige et sa modélisation actuelle	25
1.4.1 Localisation des espèces chimiques	25
1.4.2 Surface de la glace et des cristaux de neige	27
1.4.3 Processus chimiques dans la neige	44
1.4.4 Influences réciproques de la physique de la neige sur sa chimie	46
1.4.5 Modèles actuels reproduisant la chimie de la neige	48
1.5 Synthèse	51
La chimie de la neige vue comme une chimie (quasi)-liquide	53
2 Développement d’un mécanisme réactionnel pour la photochimie du nitrate	55
2.1 Contexte de l’étude	56
2.1.1 Présentation succincte de l’étude de Jacobi et Hilker [2007]	57
2.1.2 Concept et apports de notre étude	59
2.2 Texte intégral : Bock et Jacobi, J. Phys. Chem. 2010	60
2.3 Erreur de paramétrisation et erratum	80
2.3.1 Préambule	80
2.3.2 Texte intégral	82

3	Analyse critique et discussion	89
3.1	Analyse critique et limitations de l'approche utilisée	90
3.1.1	Incohérences et erreurs liées à la paramétrisation utilisée de la couche (quasi)-liquide	90
3.1.2	Autres faiblesses de la démarche employée	103
3.2	Quelle approche proposer pour la modélisation de la chimie de la neige ?	106
3.2.1	Qu'est-on capable de modéliser actuellement ?	106
3.2.2	Démarche adoptée pour la suite de cette thèse	113
 Physico-chimie du nitrate à Dome C		117
4	Données utilisées et processus modélisés	119
4.1	Présentation des données utilisées	119
4.1.1	Nitrate de la neige à Dome C	120
4.1.2	Concentration atmosphérique en nitrate	122
4.1.3	Propriétés physiques de la neige à Dome C	124
4.2	Processus d'échange physico-chimiques	127
4.2.1	Solubilisation et diffusion	127
4.2.2	Adsorption d' HNO_3 sur la glace	129
4.2.3	Co-condensation	138
5	Modélisation des échanges physico-chimiques du nitrate	141
5.1	Objectifs et démarche initiale	141
5.1.1	Objectifs et méthode	141
5.1.2	Prévisions initiales et chronologie du développement du modèle	143
5.2	Développement du modèle 1-D	143
5.2.1	Conception générale	143
5.3	Première étape, et premières conclusions	147
5.3.1	Adsorption	147
5.3.2	Solubilisation et diffusion	150
5.3.3	Premières conclusions	152
5.4	Deuxième étape : prise en compte de la co-condensation	153
5.4.1	Avant-propos	153
5.4.2	Paramétrisation du processus	153
5.4.3	Résultats et discussion	158
5.4.4	Tests de sensibilité	161
5.5	Conclusion	165
 Conclusions et perspectives		169
	Conclusions générale	169
	Perspectives	173

A	Annexes techniques	177
A.1	Considérations géométriques rendant la paramétrisation déduite de Cho <i>et al.</i> [2002] incompatible avec la représentation d'une couche quasi-liquide en surface des grains	177
A.2	Dépendance en température de la paramétrisation de l'adsorption	179
A.3	Importance de la surface de glace exposée dans les expériences d'adsorption	180
A.4	Validation du modèle 1-D	182
A.5	Validation des données de température de surface	186
A.5.1	Décalage temporel	188
A.5.2	Biais chaud et amplitude réduite	188
B	Activités menées au cours de cette thèse	189
B.1	Campagne polaire OASIS	189
B.2	Publications scientifiques	189
B.3	Congrès et conférences	190
B.4	Écoles d'été	191
B.5	Enseignement	191
	Références bibliographiques	193

Introduction

Atmosphères passée, actuelle et future Depuis plusieurs années, un nombre croissant d'observations et d'études ont montré le rôle fondamental joué par la neige dans la composition de l'atmosphère des régions polaires [Grannas *et al.*, 2007]. Il est en effet désormais avéré qu'un manteau neigeux se comporte en véritable réacteur (photo)-chimique multiphasique [Dominé et Shepson, 2002; Grannas *et al.*, 2007], ce qui a deux conséquences principales :

- d'une part, la composition chimique de la neige va pouvoir évoluer dans le temps, notamment sous l'effet de la lumière ;
- d'autre part, compte-tenu de la très grande surface d'échange entre la neige et l'atmosphère (directement reliée à la surface spécifique de la neige), les réactions initiées dans le manteau neigeux vont pouvoir modifier sensiblement la composition chimique de la couche limite atmosphérique (CLA) des zones enneigées.

La cryosphère recouvre une fraction non négligeable de la surface terrestre, avec 10 % de la surface du globe recouverte en permanence par les grandes calottes de l'Antarctique et du Groenland, et un maximum saisonnier de 40 % des terres (auxquelles s'ajoutent les étendues de banquise arctique ou antarctique) qui sont enneigées [Robinson *et al.*, 1993; Pielke *et al.*, 2004; Grannas *et al.*, 2007]. Ces fractions de la surface terrestre recouvertes de neige ou de glace ont changé à l'échelle des cycles climatiques, et vont continuer d'évoluer dans le futur. Il est donc nécessaire de bien comprendre l'influence de la neige sur la composition de l'atmosphère tant pour reconstituer précisément l'histoire de celle-ci que pour prévoir son évolution.

Cette interconnexion entre la cryosphère et l’atmosphère a été révélée par un faisceau d’études portant sur la composition chimique de la CLA des régions polaires (qui était alors considérée comme un exemple d’atmosphère “propre”); elles ont montré que certains composés chimiques (le formaldéhyde : HCHO, et les oxydes d’azote : $\text{NO}_x = \text{NO} + \text{NO}_2$) avaient des concentrations atmosphériques plus élevées que prévues [Honrath *et al.*, 1999; Sumner et Shepson, 1999; Jones *et al.*, 2000]. Ces particularités inattendues, que les modèles de chimie atmosphérique ne parvenaient pas à reproduire correctement (e.g. [Michalowski *et al.*, 2000]), ont progressivement été confirmées (pour les NO_x , voir [Jones *et al.*, 2001; Beine *et al.*, 2002; Dibb *et al.*, 2002; Honrath *et al.*, 2002; Jacobi *et al.*, 2004]; pour HCHO, voir [Hutterli *et al.*, 2002, 2004]), et des mesures effectuées sur d’autres composés, tels que le peroxyde d’hydrogène (H_2O_2) [Davis *et al.*, 2001; Jacobi *et al.*, 2002] ou l’acide nitreux (HONO) [Zhou *et al.*, 2001; Honrath *et al.*, 2002] ont également révélé des concentrations élevées au dessus de la neige ou dans l’air interstitiel. Ces composés ont un rôle atmosphérique important, car ils influent sur la production de radicaux [Yang *et al.*, 2002; Beyersdorf *et al.*, 2007; Sjostedt *et al.*, 2007], qui déterminent eux-même la capacité oxydante de l’atmosphère [Dominé et Shepson, 2002]. En retour, cela va pouvoir modifier le temps de vie atmosphérique de certains gaz tel que le méthane, un gaz à effet de serre. Tout ceci a contribué à développer l’intérêt porté à la chimie de la neige et à son interaction avec l’atmosphère.

Ainsi, plusieurs campagnes de mesures en régions polaires (notamment au Groenland et en Antarctique) ont été menées, et ont permis de mieux comprendre le rôle joué par la neige ainsi que les mécanismes mis en jeu (voir une synthèse dans [Grannas *et al.*, 2007]). En parallèle à cela, des études menées en laboratoire [Dubowski *et al.*, 2001, 2002; Chu et Anastasio, 2003, 2007; Kahan, 2010] et quelques travaux de modélisation [McConnell *et al.*, 1997a,b, 1998; Hutterli *et al.*, 1999; Michalowski *et al.*, 2000; Jacobi et Hilker, 2007; Boxe et Saiz-Lopez, 2008; Liao et Tan, 2008; Thomas *et al.*, 2011] ont permis d’affiner la compréhension de la chimie de la neige et des interactions entre celle-ci et l’atmosphère.

La compréhension de l'évolution chimique de la neige après sa précipitation est également fondamentale pour permettre l'interprétation chimique des carottes de glace. L'analyse des bulles d'air piégées dans la glace a révélé beaucoup d'informations sur la composition des atmosphères passées en gaz trace tels que le méthane, le dioxyde de carbone ou le protoxyde d'azote (N_2O), et la composition isotopique de la glace a également permis de reconstruire les cycles de température des époques passées [EPICA community members, 2004]. Certaines informations supplémentaires sur la capacité oxydante des atmosphères passées pourraient être obtenues grâce aux profils de composés stables présents dans la glace, tels que le nitrate (NO_3^-) ou le peroxyde d'hydrogène [Legrand et Mayewski, 1997]; cependant, l'interprétation correcte de ces profils nécessiterait de bien comprendre les processus post-dépôt affectant ces différents composés [Röthlisberger *et al.*, 2002], or, dans l'état actuel des connaissances, les effets des processus physico-chimiques se déroulant dans le névé sont insuffisamment compris pour permettre de telles reconstructions.

Ainsi, une meilleure compréhension de la chimie de la neige et de ses interactions avec l'atmosphère est fondamentale, d'une part pour intégrer ce couplage dans les modèles climatiques globaux et avoir des budgets en espèces réactives mieux contraints pour les régions enneigées, d'autre part pour améliorer la reconstruction des atmosphères passées à partir des profils de concentrations en impuretés mesurés dans les carottes de glace.

Cycle de l'azote dans la neige et intérêts du nitrate Dans la neige et la glace, l'azote est toujours présent sous forme de nitrate (NO_3^-), qui est même souvent le composé majoritaire [Legrand et Mayewski, 1997]. Ce nitrate va pouvoir être photolysé, et il est désormais établi que cette photolyse est responsable de l'émission de NO_x vers l'atmosphère [Honrath *et al.*, 2000a; Grannas *et al.*, 2007]. Plus précisément, il a été constaté que le dioxyde d'azote (NO_2) est majoritaire dans les flux de NO_x émis par la neige [Jones *et al.*, 2000; Dibb *et al.*, 2002]. Une fois dans l'air interstitiel du manteau neigeux et/ou dans l'air au-dessus de la neige, ce NO_2 va dans un premier temps se ré-équilibrer avec NO au travers d'un cycle rapide de réactions;

puis les NO_x ainsi formés vont intervenir dans différents mécanismes réactionnels propres à la chimie atmosphérique, avec notamment une possible production d’ozone, qui impacte la capacité oxydante de l’atmosphère [Dominé et Shepson, 2002]. D’autre part, les NO_x vont également se trouver ré-oxydés sous forme d’acide nitrique (HNO_3), qui va à son tour réintégrer la neige via différents mécanismes d’incorporation, comme le prouvent des mesures de flux d’acide nitrique effectuées au-dessus de la neige et dans l’air interstitiel [Dibb *et al.*, 1998, 2004]. L’azote subit donc un véritable cycle gouverné par la photochimie et les échanges air – neige.

D’autres réactions initiées par la photolyse du nitrate dans la neige ont été suggérées, comme celles impliquant la production directe de radicaux OH en phase condensée, ou l’émission de HONO en phase gazeuse, dont la photolyse produit elle-même des radicaux OH. Ces réactions pourraient également jouer un rôle important dans la chimie de la neige [Grannas *et al.*, 2007].

Pour aider à la compréhension de l’ensemble de cette chimie de l’azote des régions polaires, des études isotopiques ont été menées sur le nitrate, dont les éléments constitutifs (azote et oxygène) présentent respectivement deux et trois isotopes (^{14}N et ^{15}N ; ^{16}O , ^{17}O et ^{18}O). Les compositions isotopiques en azote et en oxygène fournissent des informations sur la nature des sources de NO_x , et sur les voies d’oxydation des NO_x , respectivement [Freyer *et al.*, 1996; Morin, 2008; Morin *et al.*, 2008; Erbland, 2011]. Cette composition isotopique du nitrate peut être mesurée dans les carottes de glace, et représente un traceur supplémentaire des processus chimiques subis dans la neige et/ou dans l’atmosphère au cours des époques passées [Erbland, 2011].

Objectifs et plan de la thèse Le nitrate a donc une importance de premier ordre sur la chimie de la neige, et sur la composition de la couche limite atmosphérique des régions enneigées. Néanmoins, à l’heure actuelle, la compréhension de cette chimie est limitée, car les mécanismes à l’œuvre dans la neige sont encore très mal connus.

De façon complémentaire aux études de terrain d’une part (qui montrent les conséquences de ces mécanismes sans pouvoir les explorer en détail), et aux études menées en laboratoire d’autre part (qui permettent de caractériser plus précisément certains processus spécifiques), la

modélisation peut permettre d'intégrer un grand nombre de ces processus (physiques, chimiques ou physico-chimiques ; se déroulant dans la neige mais également en interaction entre la neige et l'atmosphère) et ainsi aider à la compréhension des mécanismes en jeu.

Pour contribuer à l'élaboration d'un tel modèle, deux approches ont été successivement suivies dans cette thèse :

- dans une première partie, la chimie du nitrate dans la neige a été modélisée en faisant l'hypothèse de l'existence d'une couche (quasi)-liquide en surface des grains de neige, dans laquelle s'appliquerait un mécanisme réactionnel analogue à ceux connus en phase aqueuse ;
- dans la seconde partie, supervisée principalement par Joël Savarino (LGGE), les processus d'échanges physico-chimiques du nitrate existant entre l'air et la neige ont été modélisés pour déterminer leur rôle et voir dans quelle mesure ils permettent d'expliquer la composition de la neige.

Le premier chapitre présente une étude bibliographique des propriétés et des processus physico-chimiques de la neige. La prise en compte de ceux-ci dans les modèles actuels est détaillée, ainsi que les influences réciproques de la physique de la neige sur sa chimie. Une part importante de ce chapitre est également consacrée à la surface "quasi-liquide" de la glace, qui représente une des difficultés majeures pour l'étude des processus à l'interface air – glace.

Le chapitre 2 ouvrira la partie consacrée à la modélisation de la chimie sous l'angle de la couche (quasi)-liquide : ce chapitre traitera du développement d'un mécanisme réactionnel pour le nitrate de la neige, construit à partir des réactions connues en phase liquide. La validation de ce mécanisme s'est appuyée sur des expériences réalisées en laboratoire sur des échantillons de neige artificielle et naturelle, et les résultats obtenus sont présentés au travers de la publication à laquelle ils ont donné lieu :

Article : BOCK, J. ET JACOBI, H.-W. (2010). Development of a mechanism for nitrate photochemistry in snow. *The Journal of Physical Chemistry A*, 114(4) :1790–1796.

Une erreur ayant été découverte après cela, l'erratum publié dans un deuxième temps est également présenté dans ce chapitre.

Le chapitre 3 sera consacré à une analyse critique approfondie de l'ensemble de la démarche utilisée dans cette partie ; en particulier, l'utilisation de réactions chimiques connues en phase liquide pour représenter la chimie de la neige sera discutée. Pour remédier aux difficultés rencontrées, une autre approche de modélisation, ne faisant plus intervenir directement la surface quasi-liquide de la glace, sera proposée, et donnera lieu à la seconde partie de cette thèse.

Cette seconde partie débutera par le chapitre 4, dans lequel seront présentés d'une part les données ayant servi à modéliser les échanges physico-chimiques du nitrate, et d'autre part l'état de l'art des processus d'échanges envisagés (pour chacun d'entre eux, une paramétrisation destinée à être implémentée par la suite dans le modèle sera sélectionnée).

Au chapitre 5 enfin, le modèle développé pour représenter ces processus d'échanges air – neige sera présenté en détail, et les différents résultats obtenus seront analysés et discutés. Ces résultats permettront notamment de valider la démarche adoptée dans la seconde partie de cette thèse, en montrant que les processus d'échanges physico-chimiques jouent un rôle important dans l'explication des concentrations en nitrate mesurées, pour la neige de surface à Dome C

Chapitre 1

La neige et ses propriétés physico-chimiques : étude bibliographique

La neige est fréquemment rencontrée et relativement abondante sur Terre, mais par delà cette apparente banalité, il s'agit d'un matériau éminemment complexe car ses propriétés physico-chimiques à un instant donné résultent de nombreux processus physiques et chimiques intervenants notamment lors de sa formation, du métamorphisme, de son interaction avec l'atmosphère ou sur sa réactivité chimique. Historiquement, l'intérêt porté à la neige est assez ancien : en Europe, les premières descriptions connues de cristaux de neige, faites par Johannes Képler, remontent à 1611 [Libbrecht, 2005] mais déjà dans des textes de la Chine ancienne, 135 ans avant notre ère se trouvait mentionnée la géométrie à six pointes de la neige [Hobbs, 1974]. Les observations et les études les plus anciennes menées sur la neige ne portaient cependant que sur ses seules propriétés physiques, tandis que l'étude de sa chimie est beaucoup plus récente, et a pris une importance croissante ces dernières décennies.

Ce chapitre vise à décrire le matériau neige, en présentant tout d'abord les principales caractéristiques cristallines de la glace qui la constitue, et en expliquant les mécanismes de formation dans l'atmosphère. Puis, les deux grandes familles de processus, physiques et chimiques, susceptibles de se dérouler dans la neige seront présentées, et pour chacune, leur prise en compte actuelle dans des modèles sera évaluée.

1.1 Structure de la glace : notions cristallographiques

Bien que cette thèse n'aborde pas la neige et la glace sous l'angle de la cristallographie, quelques notions fondamentales utilisées par la suite nécessitent d'être présentées. Cette section s'appuie en partie sur de précédentes thèses [Cabanes, 2002; Legagneux, 2003; Taillandier, 2006] ainsi que sur des ouvrages de référence (notamment [Hobbs, 1974; Petrenko et Whitworth, 1999]) auxquels les lecteurs pourront se reporter pour approfondir les notions présentées ici.

En fonction de la température et de la pression, la glace peut être observée sous plus de dix formes cristallines différentes, ainsi que sous plusieurs formes amorphes. Cependant, à la pression atmosphérique et dans la gamme de température terrestre ou troposphérique, seule deux formes cristallines existent :

- la forme cubique Ic, métastable et observée seulement en laboratoire sur un intervalle de température restreint (120–170 K) [Petrenko et Whitworth, 1999]¹ ;
- la glace hexagonale Ih, seule forme communément observée.

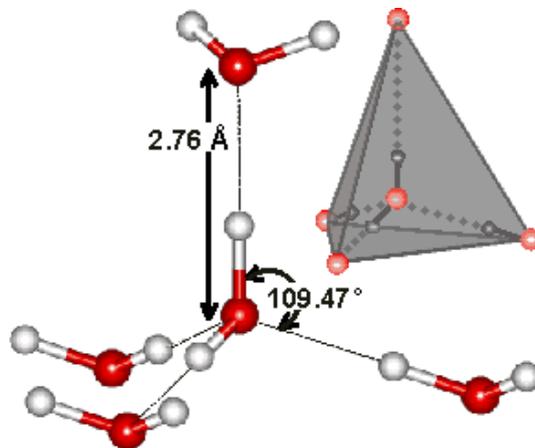


FIGURE 1.1 – Agencement tétraédrique des molécules d'eau dans la glace. Les atomes d'oxygène sont représentés en rouge, les atomes d'hydrogène en blanc. Les liaisons covalentes sont représentées en traits épais et bicolores, les liaisons hydrogène en traits fins.

1. Des études plus récentes, telle que celle menée par Murray *et al.* [2005] suggèrent que la glace Ic pourrait être majoritaire jusqu'à des températures inférieures à 190 K, i.e. dans la stratosphère ou au niveau de la tropopause.

1.1.1 Cristallographie de la glace Ih

De par leur géométrie non linéaire et leur moment dipolaire, les molécules d'eau créent, en phase condensée, des liaisons hydrogène. Chaque atome d'oxygène est ainsi relié à quatre atomes d'hydrogènes différents, au travers de deux liaisons covalentes et de deux liaisons hydrogène. Chaque molécule d'eau est donc entourée de quatre autres molécules d'eau, qui se trouvent disposées au sommets d'un tétraèdre régulier : on parle alors de coordination tétraédrique (voir figure 1.1). Le glace Ih est formée d'un empilement régulier de ces tétraèdres. De façon plus générale, le cristal est obtenu par la reproduction périodique d'un motif, ou maille élémentaire, représenté sur la figure 1.2, dans lequel on retrouve la coordination tétraédrique des molécules. En représentant quelques unes de ces mailles, une structure hexagonale apparaît dans le plan normal à l'axe c (voir figure 1.2).

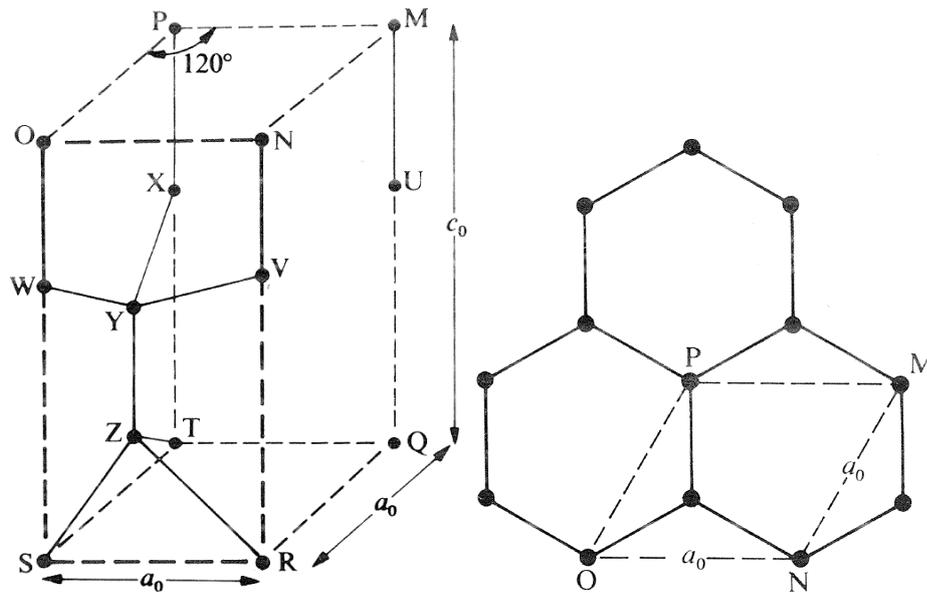


FIGURE 1.2 – Arrangement des atomes d'oxygène dans la glace Ih : maille élémentaire (à gauche) et vue parallèle à l'axe c (à droite). Les longueurs des côtés de la maille élémentaire mesurent respectivement $a_0 = 4,50 \text{ \AA}$ et $c_0 = 7,34 \text{ \AA}$. Adapté de [Hobbs, 1974].

La glace est donc constituée d'un empilement de couches présentant cette structure hexagonale, qui se traduit par une anisotropie : ses propriétés sont différentes selon l'orientation

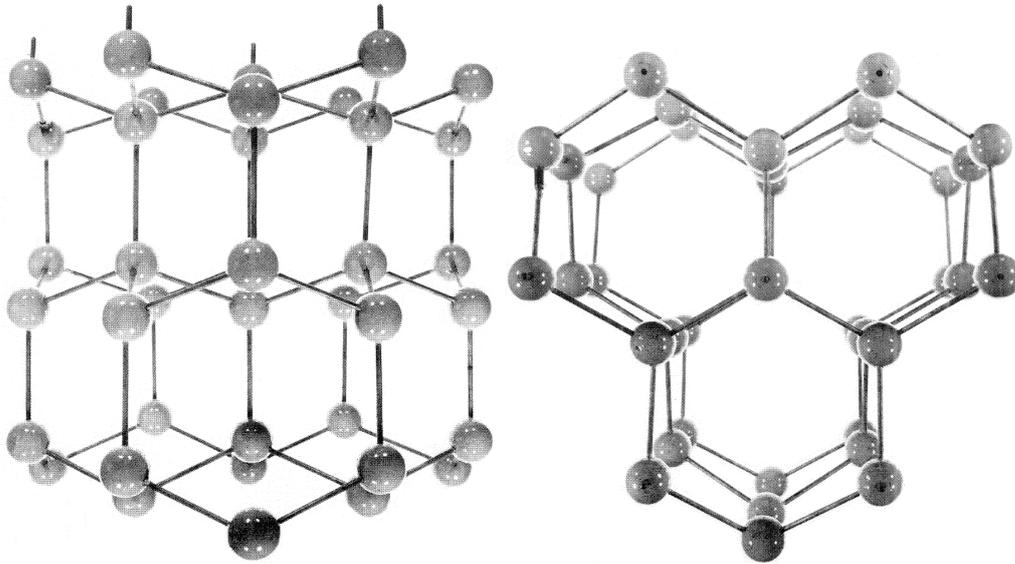


FIGURE 1.3 – Arrangement des atomes d’oxygène dans la glace Ih : vue selon la normale à l’axe c (à gauche) et le long de l’axe c (à droite). Les molécules d’eau formant un “plan” normal à l’axe c sont en fait réparties sur deux niveaux, et on parle alors de bicouche, bien visible sur le plan central de la projection de gauche. Issu de [Hobbs, 1974].

considérée (voir figure 1.3). Cette structure anisotrope dotée d’une symétrie hexagonale va se conserver lors de la croissance cristalline, et se retrouver à l’échelle macroscopique dans la forme des flocons de neige (qui sera expliquée dans la section suivante, page 12).

1.1.2 Défauts de la structure cristalline

Les propriétés cristallographiques de la glace présentées jusqu’à maintenant caractérisent un cristal parfait, qu’il est peu probable de rencontrer naturellement : en effet, plusieurs types de défauts peuvent affecter un cristal de glace. Ces défauts sont évoqués ici succinctement, au seul regard de l’influence qu’ils peuvent avoir sur les propriétés de la neige en lien avec le sujet de cette thèse.

Deux types de défauts peuvent apparaître dans la structure cristalline de la glace : les défauts ponctuels, et les défauts étendus.

1.1.2.1 Défauts ponctuels

Les défauts ponctuels sont, comme l'indique leur nom, localisés en des points spécifiques du cristal.

Les défauts moléculaires se caractérisent par la lacune, c'est-à-dire l'absence d'une molécule d'eau, ou au contraire par la présence d'une molécule supplémentaire dans une position interstitielle du réseau cristallin. Ces défauts peuvent apparaître indépendamment, mais aussi simultanément lorsqu'une molécule se déplace de sa position normale vers un site interstitiel.

Les défauts ponctuels peuvent aussi être des défauts ioniques, lorsqu'un proton glisse le long d'une liaison hydrogène, formant une paire d'ions H_3O^+ et HO^- , ou encore des défauts de Bjerrum lorsqu'une molécule d'eau pivote sur elle-même en créant simultanément un défaut de type D (présence de deux atomes d'hydrogène sur une liaison) et un défaut de type L (absence d'hydrogène entre deux atomes d'oxygène).

Enfin, la présence d'impuretés (atomes, molécules ou ions) dans la structure cristalline de la glace va également être considérée comme un défaut ponctuel ; ces impuretés peuvent se substituer à une molécule d'eau, ou s'insérer dans un site interstitiel du réseau cristallin de la glace.

Ces différents défauts localisés induisent des contraintes locales qui peuvent être accommodées par la déformation élastique des mailles voisines de celle comportant le défaut. Ils vont également pouvoir se déplacer dans tout le cristal, et auront tendance à se regrouper de façons telles que les tensions imposées au réseau cristallin soient minimisées.

1.1.2.2 Défauts étendus

Lorsque des défauts ponctuels se rassemblent en des structures linéaires ou planaires, on parle alors de défauts étendus. Deux plans moléculaires peuvent ainsi glisser l'un par rapport à l'autre, notamment sous l'effet de forces de cisaillement, formant alors une dislocation qui consiste en une ligne de défauts. Plusieurs dislocations peuvent se regrouper en des structures appelées sous-joints, qui aboutissent à une légère désorientation de tout le réseau cristallin, de part et

d'autre de ce sous-joint. À plus forte raison, lorsque la glace est composée de plusieurs grains monocristallins aux orientations différentes (on parle alors de glace polycristalline), l'interface entre deux cristaux, appelé joint de grains, va perturber les réseaux cristallins des deux grains adjacents, qui vont tendre à se ré-organiser pour minimiser l'énergie de surface du joint de grain.

Du point de vue des impuretés présentes dans la glace, il a été constaté qu'elles pouvaient avoir tendance à se concentrer au niveau des joints de grains; cela a pu être observé pour le sulfate (SO_4^{2-}) dans la glace d'Antarctique [Mulvaney *et al.*, 1988], ou encore aux joints de grains de glace obtenue en laboratoire par congélation de solution d'acide chlorhydrique [Wolff *et al.*, 1989]. Les joints de grains constituent également des chemins favorables à la diffusion, donc ce processus ne sera pas aussi rapide selon que la glace est mono- ou polycristalline.

1.2 Formation des cristaux de neige dans l'atmosphère

L'étude de la formation des cristaux de neige dans l'atmosphère a bénéficié de l'apport de nombreux travaux, qui étaient principalement le fait de météorologues. Tout en ayant en commun la même structure cristalline hexagonale Ih détaillée dans la section précédente, les cristaux de neige peuvent présenter des formes variées, qui s'expliquent par les processus en jeu lors de leur croissance, et notamment par les mécanismes de condensation de vapeur d'eau. Les mêmes principes physiques s'appliqueront également lors du métamorphisme, expliqué dans la section suivante (voir page 17), et sont donc fondamentaux pour comprendre la physique de la neige.

1.2.1 Conditions et processus de croissance des flocons

Les flocons de neige, tout comme les autres précipitations (pluie et grêle), se forment dans les nuages troposphériques, qui, en plus de la vapeur d'eau, peuvent être constitués d'eau liquide et de glace (on parle alors de nuages mixtes), ou seulement de glace lorsque la température est plus faible (typiquement inférieure à -40 °C).

La formation de glace dans l'atmosphère va pouvoir se faire soit par congélation de gout-

telettes d'eau, soit par condensation de vapeur d'eau : la nucléation. En l'absence de toute impureté (poussière, etc.), seule une nucléation homogène pourrait avoir lieu, mais elle requiert une sursaturation très importante pour se produire, car la loi de Kelvin prévoit que la tension de vapeur saturante d'une surface courbe augmente à mesure que son rayon diminue ; ainsi, aux premiers stades de formation, une particule de très faible rayon obtenue par nucléation homogène aurait besoin d'une pression de vapeur saturante très élevée pour demeurer à l'équilibre. Or, plus couramment, les nuages comportent des noyaux glaçogènes (micro-gouttelettes congelées) et des noyaux de condensation de nuage (NCN, qui peuvent être constitués d'aérosol marin, de poussière terrigène, de particules végétales, de bactéries, etc. [Hobbs, 1974; Pruppacher et Klett, 1997]), sur lesquels la vapeur d'eau va se condenser : il s'agit alors de nucléation hétérogène.

Dans les nuages mixtes, un processus spécifique se met en place : la tension de vapeur saturante étant plus élevée au-dessus de l'eau qu'au-dessus de la glace, un flux de vapeur d'eau s'établit des gouttelettes vers les cristaux, et la glace va donc croître au détriment des gouttelettes d'eau. Ce phénomène porte le nom d'effet Bergeron [Bergeron, 1935], et son intensité est maximale lorsque la différence des pressions saturantes au-dessus de la glace et au-dessus de l'eau est la plus importante, entre -10 et -15 °C.

1.2.2 Formes des cristaux de neige

L'observation des cristaux de neige précipitants révèle une grande diversité de formes. Néanmoins, et comme cela a été évoqué dans la première section de ce chapitre, la structure cristallographique Ih est commune à tous les cristaux de neige, et est à la base de toutes les géométries observées. La figure 1.4 présente ainsi un cristal "élémentaire" pour lequel on retrouve la structure cristallographique hexagonale au niveau des faces basales, normales à l'axe c ; les six facettes du prisme, normales aux composantes de deux axes a , portent le nom de faces prismatiques. En fonction de la température et de la sursaturation régnant dans le nuage, la croissance des faces basales et prismatiques de ce cristal ne va pas s'effectuer à la même vitesse, et certaines formes vont donc être privilégiées, comme le montre la figure 1.5 [Kuroda et Lacmann, 1982; Libbrecht, 2005].

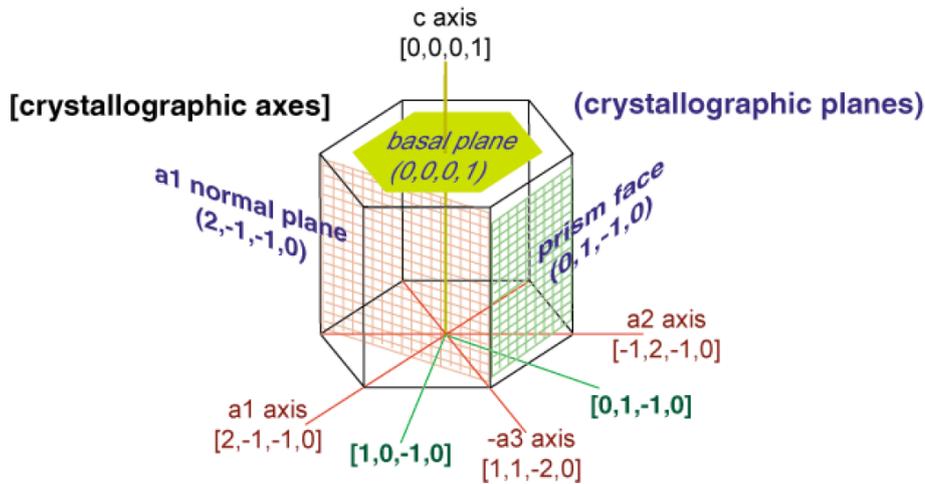


FIGURE 1.4 – Cristal macroscopique muni de ses axes cristallographiques c et a ; les deux faces basales sont normales à l'axe c , les six faces prismatiques sont normales aux composantes des axes a pris deux à deux. Source : <http://www.its.caltech.edu/~atomic/snowcrystals/>.

Sur cette figure, on remarque une première dépendance en fonction de la température : il existe en effet une alternance entre des formes aplaties (plaquettes, cristaux dendritiques), observées entre 0 et -4 °C puis entre -9 et -22 °C, et des formes allongées (prismes, colonnes, aiguilles), observées entre -4 et -9 °C et en deçà de -22 °C (ces températures de transition sont approximatives). Dans le premier cas, les formes aplaties résultent d'une croissance privilégiée des faces prismatiques, tandis que les formes allongées s'expliquent par une croissance plus rapide des faces basales.

Plusieurs hypothèses ont été avancées pour expliquer ces transitions, telle que le modèle de Kuroda et Lacmann [1982] impliquant l'apparition de structures de surface "rugueuse" puis "quasi-liquide" à mesure que la température augmente, avec des températures de transition entre ces états de surface différentes selon l'orientation cristallographique considérée. Cette interprétation permet bien d'expliquer l'alternance des formes observées aux plus hautes températures ; en revanche, ce modèle ne permet pas d'élucider pourquoi les formes allongées seraient favorisées en dessous de -22 °C, et n'explique pas non plus les géométries plus complexes (telles que les dendrites ou les formes creuses). D'autres études ont cherché à interpréter ces transitions en tenant compte de la variation des coefficients de collage (ou de condensation) de la vapeur d'eau

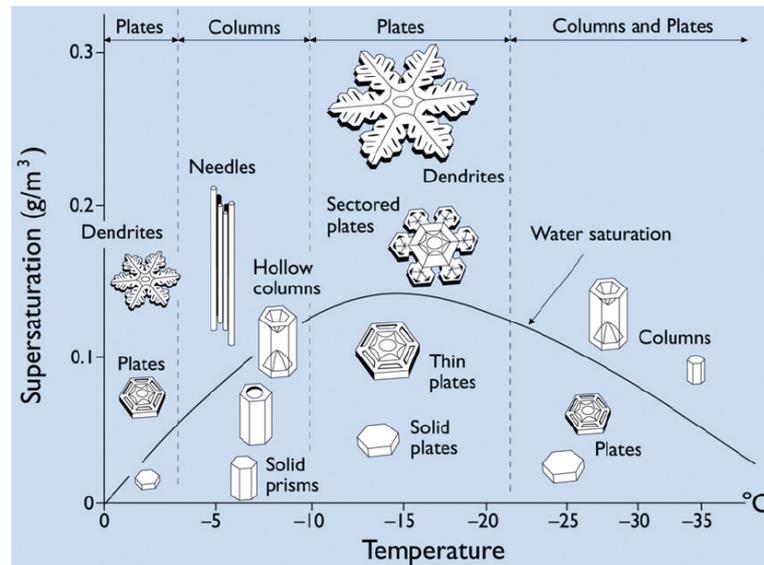


FIGURE 1.5 – Diagramme montrant la morphologie observée des cristaux de neige en fonction de la température et de la sursaturation régnant lors de leur formation. La courbe de saturation de l'eau, plus élevée que celle de la glace, est indiquée ; les sursaturations plus importantes que la saturation de l'eau peuvent se trouver dans les nuages mixtes. Extrait de [Libbrecht, 2005]

en fonction de la température ; ces coefficients peuvent se déduire des vitesses de croissance linéaire (voir par exemple [Kuroda et Lacmann, 1982; Libbrecht, 2003b]), et montrent bien une alternance, en fonction de la température, entre les faces privilégiées dans leur croissance. En utilisant cette notion de coefficient de collage, Nelson et Knight [1998] puis Libbrecht [2003a,b] ont proposé un modèle de nucléation de couches, qui explique les transitions observées par des sursaturations critiques différentes pour la nucléation de couches en face basale ou prismatique, ce que confirment les mesures réalisées par ces auteurs. Au regard des propriétés de la surface des cristaux (qui seront présentées de façon détaillée dans la section 1.4.2, p. 27), la théorie de Nelson et Knight [1998] est nettement plus compatible avec la dégradation continue de la structure cristalline de la glace à sa surface, à mesure que la température s'élève, que l'hypothèse de l'existence d'une couche quasi-liquide proposée par Kuroda et Lacmann [1982].

À l'heure actuelle, ce sujet reste encore mal compris (voir par exemple la synthèse faite par Libbrecht [2005]) et les mesures de vitesse de croissance en fonction de la température et de

l'orientation des faces fait toujours l'objet d'études (e.g. Bailey et Hallett [2004, 2012]).

Pour revenir à la figure 1.5, une seconde dépendance s'observe en fonction de la sursaturation régnant dans le nuage où se forme le cristal, et qui va influencer sur la complexité de la structure obtenue : par exemple, avec une sursaturation croissante, les prismes pleins vont laisser place à des prismes creusés, à des colonnes creuses puis des aiguilles ; ou encore les plaquettes simples sont remplacées par des plaquettes plus fines, plus complexes, puis par des formes étoilées, dendritiques. Cela s'explique en prenant en compte le rôle limitant de la diffusion dans le transport de la vapeur d'eau à proximité du cristal : lors de la nucléation, l'air au voisinage immédiat du cristal est appauvri en vapeur. Si une excroissance se forme sur le cristal, elle se trouve alors plongée dans un milieu légèrement plus riche en vapeur, et va donc croître d'autant plus vite : il y a donc une instabilité à l'origine du développement des dendrites et des formes creuses, connue sous le nom d'instabilité de Mullins-Sekerka [Mullins et Sekerka, 1963]. Plus la sursaturation est élevée, plus les isobares de vapeur d'eau sont resserrées autour du cristal et plus ce phénomène est prononcé, expliquant ainsi les observations de la figure 1.5.

Les différentes formes observables de cristaux précipitants ne se résument pas aux seuls monocristaux présentés jusqu'ici, et d'autres morphologies peuvent exister :

- des polycristaux, notamment lorsqu'une gouttelette congelée, généralement polycristalline, sert de noyau glaçogène ;
- des cristaux givrés, lorsque des gouttelettes d'eau surfondue impactent la surface d'un cristal et se solidifient (voir figure 1.6) ;
- des cristaux composites lorsque les conditions de température et/ou de sursaturation évoluent au cours de la croissance cristalline et qu'un même cristal présente le développement successif de faces d'orientations distinctes (voir figure 1.6).

Ainsi, les cristaux précipitants présentent déjà à eux seuls une grande diversité de formes ; une fois déposés au sol, ils vont subir des transformations sous l'effet de plusieurs processus physiques, et notamment du métamorphisme, que nous présentons maintenant.



FIGURE 1.6 – Diversité des cristaux précipitants : à gauche, exemple de cristal dendritique givré lors de sa précipitation ; à droite, exemple de cristal ayant commencé sa formation sous forme de colonne (faces basales privilégiées) puis au sommet desquelles se sont ensuite développées les faces prismatiques (plaquettes).

Crédits photos : (gauche) Florent Dominé ; (droite) site web de Kenneth G. Libbrecht : <http://www.its.caltech.edu/~atomic/snowcrystals/class/class.htm>

1.3 Processus physiques du métamorphisme et modèles associés

Après son dépôt au sol, la neige va subir une évolution en continu, résultant d'une part des contraintes extérieures (effet du vent, de son propre poids) mais également de transformations intrinsèques au manteau neigeux. L'ensemble des modifications subies par le manteau neigeux est regroupé sous le terme de métamorphisme, terme emprunté à la géologie pour désigner l'évolution des roches.

Dans cette section sont présentés les différents processus relatifs à ce métamorphisme, ainsi que les variables physiques permettant de caractériser la structure d'un manteau neigeux à un instant donné. Enfin, les modèles existants pour décrire cette physique de la neige seront présentés.

1.3.1 Transformations de la neige post-dépôt : le métamorphisme

1.3.1.1 Transformations mécaniques

Sous l'effet des contraintes extérieures, la neige déposée va subir ses premières transformations : elle va notamment se tasser sous son propre poids et éventuellement sous celui de couches de neige déposées ultérieurement. Lors de ce tassement, les cristaux de neige vont subir des réarrangements entre eux [Colbeck, 1998].

Le vent va également pouvoir jouer un rôle important, de par sa capacité à remobiliser la neige et à compacter le manteau neigeux. Les cristaux se trouvant entraînés par le vent vont se briser, et aboutir à de petits grains de neige arrondis et compactés plus ou moins densément selon la force du vent : on parle alors de croûtes de vent ou neige ventée [Legagneux, 2003].

1.3.1.2 Métamorphisme isotherme

En l'absence de gradient thermique dans le manteau neigeux, les grains de neige vont subir des évolutions dictées par des processus thermodynamiques. Comme cela a été présenté précédemment, la pression de vapeur saturante au dessus d'une surface va dépendre de l'inverse de son rayon de courbure : c'est l'équation de Kelvin :

$$P_{\text{H}_2\text{O}}^{\text{sat}}(r, T) = P_{\text{H}_2\text{O}}^{\text{sat}}(r_{\infty}, T) e^{-\frac{2\gamma V_m}{RT} \frac{1}{r}} \quad (1.1)$$

où γ est la tension de surface de la glace ($\gamma = 0,109 \text{ J}\cdot\text{m}^{-2}$, Pruppacher et Klett [1997]), V_m son volume molaire, R la constante des gaz parfaits et r le rayon de courbure de la surface considérée.

Le métamorphisme isotherme est donc gouverné par les gradients de rayon de courbure existants : les pointes et les angles d'un cristal (et plus généralement les zones convexes, $r > 0$) vont tendre à se sublimer au profit des zones concaves ($r < 0$) sur lesquelles la vapeur d'eau va se condenser [Colbeck, 1980]. Ce type de métamorphisme est lent, et va aboutir à des formes arrondies.

1.3.1.3 Métamorphisme de gradient

Généralement, le manteau neigeux est soumis à un gradient de température, car sa base est isolée de l'air et bénéficie d'un apport thermique via le flux géothermique, tandis que sa surface est exposée à d'importants échanges d'énergie avec l'atmosphère (par conduction, convection, rayonnement et flux de chaleur latente), qui varient en permanence. Il va donc s'établir un certain profil thermique dans le manteau neigeux, et le gradient de température va se traduire par un gradient de pression partielle de vapeur d'eau, dont l'expression en fonction de la température est donnée par l'équation de Clapeyron :

$$P_{\text{H}_2\text{O}}^{\text{sat}}(T) = P_{\text{H}_2\text{O}}^{\text{sat}}(T_0) e^{-\frac{L_s}{R} \left(\frac{1}{T} - \frac{1}{T_0} \right)} \quad (1.2)$$

où L_s est la chaleur latente de sublimation de la glace ($L_s \simeq 51,13 \text{ kJ.mol}^{-1}$, [Hobbs, 1974, p.362]).

Tout comme lors de leur formation dans les nuages, les cristaux vont être sensibles à l'intensité de la sursaturation, donc directement à celle du gradient thermique. Pour de faibles gradients thermiques (typiquement inférieurs à 5 °C.m^{-1}), l'évolution des grains restera lente, et les formes arrondies seront majoritaires. Avec un gradient thermique modéré (entre 5 et $15\text{-}20 \text{ °C.m}^{-1}$), les cristaux évolueront plus rapidement, avec des formes facettées, et des angles vifs [Cabanes, 2002; Dominé *et al.*, 2008]. Enfin, aux plus forts gradients, des formes anguleuses et creuses telles que le givre de profondeur se formeront [Marbouty, 1980; Sturm et Benson, 1997].

1.3.1.4 Métamorphisme humide

Les deux types de métamorphisme présentés jusqu'ici sont des métamorphismes de neige sèche (pour plus de détails dessus, se référer à Colbeck [1982, 1983]); un autre type de métamorphisme va prévaloir en présence d'eau liquide (qui peut provenir de la fonte printanière, pour les manteaux neigeux saisonnier, mais également de précipitations liquides). Ce métamorphisme humide va aboutir à d'importantes modifications du manteau neigeux, avec notamment

le développement de gros grains arrondis reliés entre eux par des ponts d'eau liquide ou de glace [Colbeck, 1973; Brun, 1989]. Lorsque la teneur en eau liquide augmente, l'eau liquide va pouvoir migrer dans tout le manteau neigeux par percolation [Colbeck, 1976].

1.3.1.5 Conclusions sur le métamorphisme

Au moment de leur dépôt au sol, les cristaux de neige sont porteurs d'informations sur les conditions de leur formation, comme cela a été présenté dans la section précédente. Au fil du temps, le manteau neigeux va évoluer sous l'action conjuguée des différents processus du métamorphisme, et la forme des cristaux va intégrer l'historique des modifications subies, tandis que leurs caractéristiques initiales vont progressivement s'estomper. Ainsi, une description précise de la forme des cristaux constituant les différentes couches du manteau neigeux va permettre, dans une certaine mesure, de comprendre et de retrouver les phénomènes physiques ayant eu lieu. Afin d'obtenir des descriptions homogènes, les différents types de cristaux observables ont fait l'objet de classifications précises [Colbeck, 1986; Colbeck *et al.*, 1990; Fierz *et al.*, 2009]. La structure microscopique du manteau neigeux (taille, forme, agencement des grains de neige) va également se traduire au niveau des propriétés macroscopiques (densité, SSA, conductivité thermique, etc.) : ces différentes variables font l'objet de la partie qui suit.

1.3.2 Grandeurs physiques caractérisant la physique de la neige

Lors de la réalisation de profils stratigraphiques d'un manteau neigeux, plusieurs grandeurs physiques permettent de caractériser la neige, et leurs évolutions dans le temps reflètent notamment les actions du métamorphisme. En retour, ces variables sont également autant d'éléments pour étudier l'influence globale d'un manteau neigeux sur son environnement (comme par exemple son rôle sur le bilan radiatif, au travers de l'albédo, ou encore l'impact sur la température des sols, via ses propriétés thermiques).

- La **densité** évolue sous l'action conjuguée du tassement mécanique et du métamorphisme, et a toujours tendance à augmenter. Cette variable est une caractéristique majeure du

manteau neigeux, qui influe sur la densification elle-même. Beaucoup de paramétrisations utilisées pour les processus les plus importants sont, au moins en partie, fondées sur cette variable [Dominé *et al.*, 2008].

- La **surface spécifique** (SSA, pour *specific surface area*) peut, dans une certaine mesure, servir de traceur du métamorphisme [Taillandier, 2006]; elle diminue presque toujours dans le temps [Cabanès *et al.*, 2003; Legagneux *et al.*, 2003, 2004] à de rares exceptions près [Dominé *et al.*, 2009]. La SSA est directement reliée au rayon moyen des grains, ce qui va permettre d'accéder à l'albédo de la neige, élément déterminant dans le bilan d'énergie de surface [Wiscombe et Warren, 1980]. La dépendance prononcée de l'albédo à la SSA dans le proche IR a permis le développement récent d'un appareil de mesure beaucoup plus simple et rapide d'utilisation que les techniques qui existaient jusqu'alors, et les mesures de SSA sont donc maintenant beaucoup plus fréquentes [Gallet *et al.*, 2009].
- La **conductivité thermique** de la neige va déterminer le profil thermique de la neige, qui s'établit en réponse aux forçages externes (en particulier le bilan d'énergie reçue à la surface). Cette propriété dépend fortement de la microstructure du manteau neigeux [Arons et Colbeck, 1995; Fierz et Lehning, 2001; Sturm *et al.*, 1997]. Lorsqu'elle ne peut être mesurée, cette variable est généralement déduite de la densité grâce à des paramétrisations expérimentales [Sturm *et al.*, 1997; Dominé *et al.*, 2011]. Une étude récente a également fait appel à de la modélisation 3D à l'échelle du grain pour calculer explicitement la conductivité thermique effective (en prenant en compte le seul processus de conduction thermique) [Calonne *et al.*, 2011].
- La **résistance mécanique** du manteau neigeux au cisaillement ou à la compression va pouvoir donner des informations complémentaires aux propriétés précédentes, qui peuvent être déterminantes pour certaines applications (études de stabilité du manteau neigeux et prévision d'avalanches). La détermination des propriétés mécaniques, par exemple grâce à l'utilisation d'un SnowMicroPen (pénétrömètre de grande précision spécialement développé pour la neige), pourrait permettre d'aboutir à une meilleure détermination du type

de neige et de ses propriétés microstructurales, sans avoir à faire appel aux observations [Marshall et Johnson, 2009].

- La **perméabilité** de la neige, qui détermine la facilité avec laquelle l’air va pouvoir circuler dans le manteau neigeux, relie le gradient de pression appliqué à la vitesse de déplacement du fluide (loi de Darcy). Là encore, la microstructure de la neige va fortement influencer cette variable : par exemple, en présence de croûtes de regel, la perméabilité va être faible (1 à $20 \times 10^{-10} \text{ m}^2$) tandis que le givre de profondeur offrira une résistance à l’écoulement bien moindre (100 à $600 \times 10^{-10} \text{ m}^2$) [Dominé *et al.*, 2008]. Lorsque l’air interstitiel est soumis à de la convection, cela peut participer aux échanges thermiques au sein du manteau neigeux [Sturm et Johnson, 1991; Bartlett et Lehning, 2011], ainsi qu’aux flux de vapeur d’eau, modifiant ainsi en retour la microstructure, d’où l’importance de ce paramètre.

1.3.3 Modèles d’évolution physique de la neige

Afin de décrire les évolutions physiques d’un manteau neigeux, des modèles 1D ont vu le jour dans les années 1990 : SNTHERM, [Jordan, 1991], CROCUS [Brun *et al.*, 1989, 1992] ou encore SNOWPACK [Bartelt et Lehning, 2002; Lehning *et al.*, 2002a,b]. À l’origine, ils étaient spécialement développés pour la représentation de manteaux neigeux saisonniers de type alpin, avec des applications dans la prévision d’avalanches ou dans l’hydrologie des régions enneigées. D’autres modèles, plus simplifiés, ont également pu être développés pour être intégrés dans des modèles climatiques [Armstrong et Brun, 2008].

Pour pouvoir modéliser les évolutions physiques d’un manteau neigeux, et en déduire ses propriétés à grande échelle, il faudrait, idéalement, être capable de modéliser la structure microscopique de la neige et les lois physiques (bilans d’énergie et de masse, transferts thermiques, etc.) s’appliquant à l’échelle des grains. Néanmoins, ceci n’est pas réaliste à grande échelle, car en plus d’un modèle tridimensionnel du manteau neigeux, cela supposerait de pouvoir disposer de données atmosphériques avec une résolution suffisante. À l’heure actuelle, de telles modé-

lisations 3D ne sont envisageable qu'à une échelle spatiale très réduite (typiquement quelques millimètres cubes), en utilisant des techniques de visualisation telle que la tomographie pour reconstituer numériquement la structure microscopique d'échantillons de neige [Flin *et al.*, 2003; Flin et Brzoska, 2008].

Par ailleurs, l'ensemble des phénomènes physiques ayant lieu dans un manteau neigeux et contribuant à son évolution dans le temps sont largement gouvernés par des gradients orientés verticalement (gradient de température par exemple) qu'il est donc possible de reproduire à l'aide de modèles 1D intégrant les équations sous-jacentes (de type diffusion). C'est donc sur ces bases que les modèles nivologiques ont pu être développés, avec une physique fondée principalement sur le bilan d'énergie en surface et sur l'équation de transfert thermique. Plus en détails, dans un modèle tel que CROCUS, les variables de forçage sont des données atmosphériques (température et humidité relative de l'air, précipitations neigeuses ou pluvieuses, vitesse du vent et flux radiatif) qui permettent de définir le bilan d'énergie de surface, utilisé ensuite comme condition aux limites. Le manteau neigeux est alors représenté par un empilement de couches de neige, et les différents processus physiques pris en compte (transfert thermique, densification, changement de phase et percolation éventuelle, etc.) sont résolus numériquement pour chaque couche, permettant ainsi d'obtenir en sortie de modèle un profil stratigraphique du manteau neigeux [Brun *et al.*, 1989, 1992].

Dans ce type de modèle 1D, les processus microphysiques qui dépendent, rigoureusement, de la structure tridimensionnelle des grains, ne peuvent donc être pris en compte explicitement, et des paramétrisations empiriques sont utilisées pour obtenir une description moyenne, macroscopique. Par exemple, la densification qui résulte des effets du métamorphisme est traitée en décrivant la neige comme un matériau visqueux, et en paramétrant ce processus en fonction notamment de la densité, de la température et du contenu en eau liquide (e.g. [Brun *et al.*, 1992; Bartelt et Lehning, 2002]). Les types de cristaux constituant les différentes couches de neige ont également pu être définis, dans le modèle CROCUS, au travers de trois variables pronostiques :

la dendricité, la sphéricité, et la taille. Cela permet dans une certaine mesure de suivre les effets du métamorphisme prédits par ce modèle, même si les possibilités d'intercomparaison avec les observations sont restreints : en effet, si la taille moyenne peut être directement observée, ou déduite de mesures de SSA, ni la dendricité ni la sphéricité ne peuvent être obtenues par des mesures de terrain, et ne sont pas directement reliées à des propriétés physiques.

Ces modèles décrivant la physique de la neige bénéficient d'une expérience maintenant assez longue, et l'ensemble des processus mis en jeu dans l'évolution physique de la neige sont globalement bien reproduits par les paramétrisations utilisées, d'où de bonnes capacités à simuler les observations (voir par exemple [Bartelt et Lehning, 2002; Brun *et al.*, 2011]). Des progrès peuvent toutefois être obtenus avec l'amélioration des paramétrisations utilisées, soit grâce aux apports d'études empiriques [Dominé *et al.*, 2011], soit par le biais de modélisations 3D permettant de reproduire, à l'échelle de quelques cristaux de neige, les évolutions liées au métamorphisme [Flin *et al.*, 2003] et d'en déduire, in fine, des paramétrisations générales [Calonne *et al.*, 2011].

L'inclusion d'un paramètre tel que la SSA dans un modèle de neige fait également partie des challenges actuels : jusqu'à présent, la SSA n'a pu être calculée qu'à posteriori (il s'agit alors d'une variable diagnostique, qui n'intervient pas en retour sur le modèle lui-même) [Jacobi *et al.*, 2010] en utilisant des paramétrisations existantes [Dominé *et al.*, 2007; Taillandier *et al.*, 2007].

D'autres développements peuvent également être rendus nécessaires pour ces modèles, initialement conçus pour des manteaux neigeux de type alpin, dans le but de les appliquer à d'autres types de manteaux neigeux (e.g. régions polaires, tundra). En effet, certains phénomènes négligeables dans les conditions initialement prévues prennent plus d'importance, comme c'est le cas, par exemple, pour la neige soufflée en Antarctique qui représente un processus important mais n'est pas pris en compte dans CROCUS. Dans ce cas précis, un modèle spécifique à la neige soufflée a pu être développé et intégré au sein d'un modèle météorologique régional (MAR) qui intègre également les lois du métamorphisme du modèle CROCUS [Gallée *et al.*, 2001], démontrant ainsi la faisabilité d'une telle prise en compte.

1.4 La chimie de la neige et sa modélisation actuelle

Cette section présente maintenant les différents phénomènes relatifs à la chimie de la neige. Avant de présenter ces processus chimiques proprement dits, la question de la localisation des espèces chimiques au sein des grains de neige sera abordée dans une première partie, car elle détermine fortement les processus à même de se produire. Puis, dans une seconde partie, la structure complexe et mal connue de la surface de la glace sera présentée en détail, car tous les processus interfaciaux en dépendent (y compris, donc, les processus d'échange air-neige, qui font transiter des espèces chimiques via la surface). Enfin, les processus chimiques connus ou supposés seront présentés, ainsi que leur prise en compte dans les modèles actuels.

1.4.1 Localisation des espèces chimiques

En fonction de la localisation précise des espèces chimiques réactives présentes dans la neige, leur disponibilité et par conséquent leur réactivité va pouvoir fortement varier. Les étapes de formation des cristaux dans l'atmosphère et les transformations subies après la précipitation, décrites dans les sections précédentes, peuvent être reprises succinctement sous l'angle de la chimie pour voir les mécanismes d'incorporation des impuretés, et donc leurs localisations possibles dans un cristal.

À l'origine même de la formation des cristaux, les NCN sur lesquels s'effectue la nucléation hétérogène sont constitués de divers matériaux (aérosol marin, poussière terrigène, particules végétales, etc.) [Hobbs, 1974; Pruppacher et Klett, 1997; Grannas *et al.*, 2007] et représentent donc une première source d'impuretés, qui se retrouvent piégées au cœur des cristaux ; de même, si des noyaux glaçogènes, formés de microgouttelettes congelées, ont servi de germe aux cristaux, ils peuvent avoir été porteurs d'impuretés dissoutes dans les microgouttelettes. Puis, lors de la croissance cristalline, d'autres espèces chimiques peuvent se trouver incorporées dans les cristaux de neige par différents processus :

- soit par co-condensation, lorsqu'il s'agit d'un gaz incorporé simultanément à la vapeur d'eau, auquel cas les impuretés vont être progressivement intégrées dans le réseau cristallin,

au fil de sa croissance ;

- soit lors du givrage, car les micro-gouttelettes d'eau surfondues peuvent contenir des espèces chimiques dissoutes ; un processus annexe d'exclusion des impuretés vers l'extérieur peut alors également se mettre en place, lorsque le front de solidification se déplace vers l'extérieur des gouttelettes et repousse les impuretés à la surface du cristal ou peut-être aussi dans des poches ou des veines de saumure très concentrée situées aux joints de grain [Wren et Donaldson, 2011]. De plus, en fonction de la solubilité des impuretés, une partie peut s'évaporer, et l'on parle de rétention pour la fraction restant en phase condensée ; une étude récente a ainsi montré que la rétention des gaz acides (HCl et HNO₃) est presque totale (>98 %) tandis que celle d'H₂O₂ est partielle (64,3 ± 11 %) [von Blohn *et al.*, 2011].

Quantitativement parlant, le givrage est un processus d'incorporation très efficace, et la neige givrée est généralement plus concentrée en impuretés que celle formée uniquement par condensation de vapeur d'eau (e.g. Mitchell et Lamb [1989] ; Laj *et al.* [2001]). Par ailleurs, la concentration en impuretés dans le nuage n'étant pas nécessairement constante avec l'altitude, leurs répartitions dans le cristal de neige ne sera donc pas nécessairement homogène, et chacun des cristaux de neige issu d'une même précipitation n'aura pas forcément la même concentration en impuretés.

Enfin, lors de leur précipitation, les cristaux de neige peuvent mécaniquement collecter des aérosols (sel marin, particules minérales, etc.) qui se retrouvent alors mêlés aux cristaux de neige déposés, et des gaz peuvent s'adsorber à la surface des cristaux ; la composition de la masse d'air située sous le nuage détermine donc elle aussi en partie la composition chimique de la neige fraîche.

Ainsi, au niveau des phases condensées, les impuretés peuvent donc se trouver dans la matrice cristalline, aux joints de grains, en surface des cristaux, dans les aérosols mêlés à la neige, et peut-être même dans des poches ou des veines de saumure (liquide) très concentrée. En présence d'eau liquide (précipitations pluvieuses ou fusion partielle de la neige), les espèces

chimiques vont pouvoir être redistribuées, le partitionnement étant évidemment plus favorable à une solubilisation dans la phase liquide, qui va pouvoir “lessiver” le manteau neigeux par percolation.

Pour autant, la répartition des impuretés dans la neige entre ces différents compartiments est totalement méconnue, et seule la composition globale de la neige naturelle peut être mesurée ; cela handicape évidemment fortement la possibilité de prédire la réactivité chimique des divers composés chimiques présents [Grannas *et al.*, 2007].

Au regard de la seule surface des cristaux, qui peut porter des espèces adsorbées, être le siège de réactions hétérogènes, et au travers de laquelle s’effectuent tous les échanges air-neige, beaucoup d’incertitudes pèsent, et c’est entre autres autour des propriétés bien particulières de cette surface que se cristallisent beaucoup de controverses ; la partie suivante y est consacrée.

1.4.2 Surface de la glace et des cristaux de neige

L’état physique de la surface de la glace est un sujet controversé (voir par exemple la controverse soulevée au sujet de la violation des règles de phase de Gibbs dans [Knight, 1996] et [Baker et Dash, 1996]) qui a donné lieu à de très nombreuses publications ; on en trouvera des synthèses dans [Wettlaufer, 1999a; Dash *et al.*, 1995, 2006; Huthwelker *et al.*, 2006]. La connaissance des propriétés de la surface est fondamentale pour pouvoir comprendre et décrire les processus qui s’y déroulent, et nous y consacrons donc une partie importante de cette étude bibliographique.

Les publications traitant de la surface de la glace ont régulièrement repris dans leur bibliographie certains des travaux de Faraday, débutés vers 1842 (voir par exemple [Faraday, 1859]), qui s’illustraient, entre autres, par une expérience dans laquelle deux sphères de glace mises légèrement au contact l’une de l’autre finissaient par se retrouvées collées entre elles. Sans entrer plus avant dans la description de ces études, il est néanmoins intéressant de les mentionner car elles montrent que les interrogations suscitées par l’état de surface de la glace sont relativement anciennes.

Au cours des dernières décennies, des études expérimentales utilisant différentes techniques telles que la résonance magnétique nucléaire [Kvividze *et al.*, 1974; Ocampo et Klinger, 1983; Mizuno et Hanafusa, 1987], l'ellipsométrie [Beaglehole et Nason, 1980; Furukawa *et al.*, 1987a,b; McNeill *et al.*, 2006], la diffraction de rayons x [Lied *et al.*, 1994a,b; Dosch *et al.*, 1995, 1996], la spectroscopie IR [Devlin et Buch, 1995; Sadtchenko et Ewing, 2002], la microscopie à force atomique [Slaughterbeck *et al.*, 1996; Petrenko, 1997; Döppenschmidt *et al.*, 1998; Pittenger *et al.*, 1998, 2001; Bluhm et Salmeron, 1999; Döppenschmidt et Butt, 2000] ou la génération de fréquence somme [Wei *et al.*, 2001, 2002; Groenzin *et al.*, 2007], mais aussi des approches théoriques [Fletcher, 1962, 1963, 1968; Dash *et al.*, 1995, 2006; Wettlaufer, 1999b, 2001] ou encore des études par modélisations en dynamique moléculaire [Kroes, 1992; Furukawa et Nada, 1997; Bolton et Pettersson, 2000; Mantz *et al.*, 2000; Girardet et Toubin, 2001] ont montré l'existence d'une transition à la surface des cristaux de glace, entre la matrice cristalline et le gaz environnant.

Plutôt que de passer en revue brièvement un grand nombre d'études, nous avons choisi ici de faire une présentation un peu plus détaillée de quelques unes faisant appel à des techniques distinctes, afin d'une part de montrer quelles propriétés de la surface de la glace sont unanimement constatées, ou au contraire lesquelles font débat ou restent indéterminées ; d'autre part, la mise en regard de certains résultats contradictoires illustrera les difficultés expérimentales et théoriques auxquelles se retrouvent confrontées ces études. Les travaux les plus anciens réalisés *au contact* de la glace (viscosité, constante diélectrique, adhésion mécanique ; voir une liste d'études et une brève synthèse faite par Golecki et Jaccard [1978]) ne seront pas présentés ici. Les études retenues, qui permettent de composer une bonne description des connaissances actuelles des propriétés de la surface de la glace et des difficultés rencontrées pour sa caractérisation, ont été regroupées en trois catégories : études optiques par ellipsométrie, microscopie à force atomique et études spectrométriques. Mais auparavant, une rapide présentation des termes employés dans ces études pour décrire cette surface s'impose.

1.4.2.1 Préambule : lexicographie et préjugés au sujet de la surface de la glace

L'ensemble des travaux portant sur les propriétés de la surface de la glace ont utilisé une grande diversité de termes pour désigner cette surface. Les travaux de Faraday menés au milieu du XIX^e siècle, dans lesquels certaines expériences mettaient en jeu à la fois de la glace et de l'eau liquide, ont peut-être été à l'origine d'un préjugé parfois très tenace selon lequel la surface de la glace (et par extension de la neige) serait, au moins dans certaines conditions, une couche d'eau liquide. Certains auteurs ont donc explicitement employé les termes de "couche (ou film) liquide" [Wettlaufer, 1999a], ou encore de "couche (pré)fondue" [Pittenger *et al.*, 2001] pour non seulement désigner, mais aussi décrire physiquement la surface de la glace.

Des terminologies plus prudentes quant à la nature exacte de cette surface ont également vu le jour et été largement utilisées pour désigner la surface de la glace, comme celle d'une "couche quasi-liquide" (CQL en français, QLL ou encore LLL en anglais pour *quasi-liquid* ou *liquid-like layer*, respectivement), sans que le distinguo sémantique ainsi introduit (un quasi-liquide n'est pas un liquide, et ne devrait donc pas être traité comme tel) soit nécessairement respecté au niveau des concepts et théories employés pour reproduire les observations : cette CQL s'est donc souvent vue attribuer les propriétés d'un vrai liquide.

Les études menées au niveau moléculaire ayant quant à elles révélé un désordre accru en surface, des expressions dérivées telles que "désordre de surface" [Devlin et Buch, 1995] ou couche, région ou zone "désordonnée" [Wei *et al.*, 2001; McNeill *et al.*, 2006] ont été utilisées.

Cette liste est non exhaustive, et d'autres nomenclatures moins usuelles sont parfois rencontrées : "couche de surface" [Beaglehole et Nason, 1980; Knight, 1996] (ce qui serait presque une tautologie puisque ces mêmes auteurs qui l'emploient ont parfois montré que l'épaisseur tendait vers zéro quand la température diminue...) ou tout simplement "interface" [Furukawa *et al.*, 1987a].

Le terme de "couche" (le plus souvent rencontré) a quant à lui naturellement amené à s'interroger sur son épaisseur, présupposant donc qu'un film présentant deux transitions nettes

(solide – “couche de surface” – gaz) pouvait être distingué, et excluant donc de fait, du moins conceptuellement, l’hypothèse d’une transition graduelle.

Afin d’éviter ce piège lexical consistant à utiliser des termes connotant fortement la nature physique de la surface de la neige, nous emploierons ici exclusivement la terminologie de “surface de la glace” (ou des cristaux de neige) pour présenter les propriétés de cet interface déterminées dans les études sélectionnées (en reprenant si nécessaire les termes employés par les auteurs pour évoquer leurs propres descriptions et interprétations).

1.4.2.2 Études optiques

Des études utilisant une technique d’ellipsométrie ont pu révéler certaines informations sur les propriétés de la surface de la glace ; l’analyse des concepts et des simplifications utilisés pour leur interprétation est également intéressante pour illustrer les écueils caractéristiques de ce sujet. En quelques mots, le principe de ces études repose sur le changement de polarisation d’un faisceau lumineux après réflexion sur la surface étudiée (initialement linéaire, la polarisation devient elliptique) ; l’analyse de la réflectance complexe (ρ), définie comme le rapport des coefficients de réflexion complexes en polarisations p et s (respectivement parallèle et perpendiculaire au plan d’incidence), permet alors de révéler certaines propriétés de la surface telles que l’indice de réfraction ou la constante diélectrique.

Beaglehole et Nason [1980] Une première étude d’ellipsométrie menée par Beaglehole et Nason [1980] a déterminé le coefficient d’ellipticité $\bar{\rho} = Im(\rho)$ des faces basales et prismatiques, entre 0 et -30 °C (voir figure 1.7). Cette étude montre que ce coefficient ne présente pour ainsi dire aucune dépendance en température pour la face basale, tandis que sa dépendance en température est très prononcée pour la face prismatique, entre ~ -7 et 0 °C (voir figure 1.7). De brusques variations du coefficient d’ellipticité sont également observées à quelques dixièmes de degrés en dessous de 0 °C, mais nous ne les détaillerons pas ici (voir [Beaglehole et Nason, 1980] pour plus d’informations).

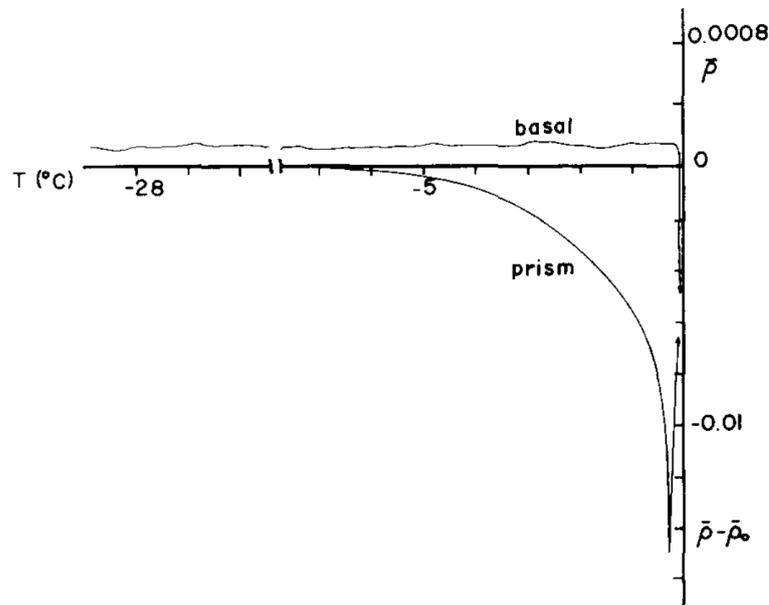


FIGURE 1.7 – Coefficient d’ellipticité mesuré pour les faces basale et prismatique en fonction de la température. La valeur approximativement constante $\bar{\rho}_0$ obtenue quelle que soit l’orientation pour des températures inférieures à -10 °C a été soustraite au coefficient d’ellipticité en face prismatique. Les échelles verticales positives et négatives sont différentes. Reproduit à partir de [Beaglehole et Nason, 1980, p. 359], Copyright 1980, avec la permission d’Elsevier.

Pour interpréter ces résultats, Beaglehole et Nason [1980] font l’hypothèse que la glace présente à sa surface une transition discontinue, sous la forme d’une *couche* identifiable. Ils font alors appel à une théorie reliant le coefficient d’ellipticité mesuré aux constantes diélectriques ϵ (de la glace, de l’air, et de cette *couche* de transition), ainsi qu’à l’épaisseur de cette *couche*. Pour pouvoir appliquer cette théorie, il faut de plus supposer que cette couche de transition est homogène et isotrope, et que son épaisseur est nettement inférieure à la longueur d’onde utilisée (~ 633 nm).

Les expériences ne permettent toutefois pas de révéler le profil de la constante diélectrique au sein de cette couche de transition ; seul peut se déduire le signe de $(\epsilon_{\text{air}} - \epsilon_{\text{transition}})$ à partir de la valeur mesurée de $\bar{\rho}$. Ainsi, le coefficient d’ellipticité faiblement positif (noté $\bar{\rho}_0$) observé quelle que soit la température pour la face basale, et en deçà de ~ -7 °C pour la face prismatique (voir figure 1.7) indique que la constante diélectrique de la couche de transition serait inférieure à celle

de la glace cristalline et supérieure à celle de l'air (i.e. $1 = \epsilon_{\text{air}} < \epsilon_{\text{transition}} < \epsilon_{\text{glace}} = 1,719$), ce qui caractérise une région de transition dite “normale”, dont l'épaisseur serait typiquement d'un diamètre moléculaire. Au contraire, l'obtention de valeurs de $\bar{\rho}$ fortement négatives pour la face prismatique au dessus d'environ $-7\text{ }^\circ\text{C}$ indique que la constante diélectrique de la couche de transition serait supérieure à celle de la glace. Afin de pouvoir estimer l'épaisseur de la couche de transition dans ce dernier cas, Beaglehole et Nason [1980] ont alors choisi de lui assigner la constante diélectrique de l'eau ($\epsilon_{\text{eau}} = 1,790$), et déduisent ainsi une épaisseur $d \sim 130\text{ \AA}$ pour $T = -1,5\text{ }^\circ\text{C}$. La dépendance de l'épaisseur ainsi obtenue à la température ne satisfait aucune relation simple sur toute leur gamme de température; Beaglehole et Nason [1980] indiquent toutefois que le produit $d \cdot T$ (T en degrés Celsius) est approximativement constant entre $-0,5$ et $-5\text{ }^\circ\text{C}$ (ce qui aboutit à des épaisseurs variant de 390 \AA à 39 \AA pour ces deux températures, respectivement; les épaisseurs de cette “couche” de surface données par différentes études sont synthétisées sur la figure 1.12).

Les observations de Beaglehole et Nason [1980] montrent donc bien l'existence d'une transition de plus en plus prononcée à mesure que la température s'élève, mais leur interprétation fait appel à deux hypothèses fortes et non vérifiées : l'existence d'une *couche* distincte, et l'attribution à cette couche d'une constante diélectrique égale à celle de l'eau.

Furukawa *et al.* [1987a,b] La technique d'ellipsométrie a également été utilisée par Furukawa *et al.* [1987a,b]. En faisant eux aussi l'hypothèse que la surface de la glace puisse être conceptualisée comme une *couche* de transition présentant une discontinuité avec la glace, ces auteurs montrent que la réflectance complexe mesurée va être sensible à l'indice de réfraction et à l'épaisseur de cette couche (voir figure 1.8). Dans un premier temps, Furukawa *et al.* [1987a,b] ont ainsi déterminé l'indice de réfraction de la surface de la glace : $n_{\text{transition}} \sim 1,330$, constant quelle que soit la température et identique pour les faces basales et prismatiques. À titre de comparaison, l'indice de réfraction de l'eau à $0\text{ }^\circ\text{C}$ vaut $n_{\text{eau}} = 1,3327$ et celui de la glace $n_{\text{glace}} = 1,3079$ (voir figure 1.8).

Dans un deuxième temps, Furukawa *et al.* [1987a,b] ont analysé l'évolution de l'épaisseur de la couche de transition en fonction de la température, et ont déterminé que la température

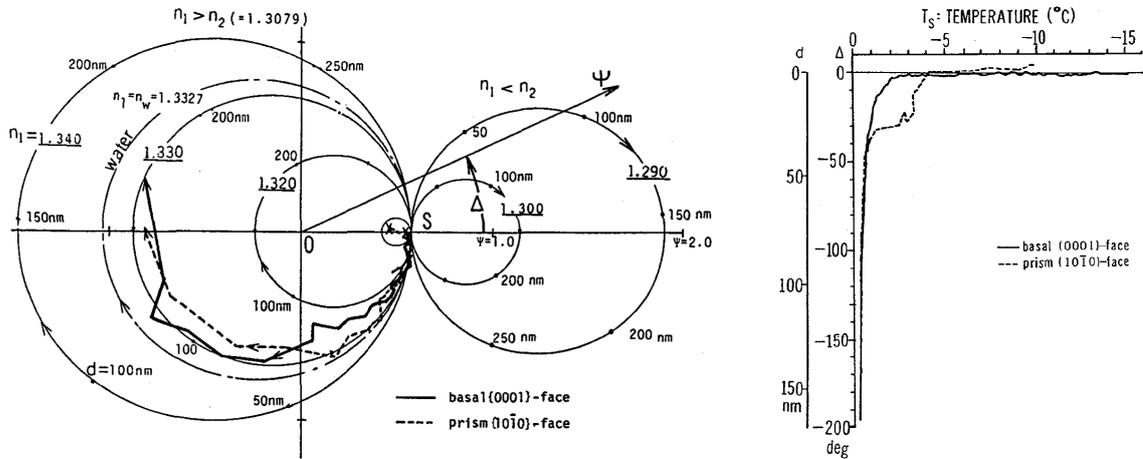


FIGURE 1.8 – Partie gauche : réflectance complexe présentée en coordonnées polaires ($\rho = \tan \Psi \exp(i\Delta)$). Les cercles en traits fins montrent, pour une couche d'indice de réfraction donné n_1 , l'évolution de sa réflectance lorsque l'épaisseur de la couche augmente. Les mesures sont indiquées en traits épais, continu pour la face basale et tireté pour la face prismatique. Le point S correspond à une glace pure sans couche de transition, d'indice n_2 .

Partie droite : évolution conjointe de l'angle ellipsométrique Δ et de l'épaisseur de la couche d en fonction de la température.

Figures issues de [Furukawa *et al.*, 1987a].

à partir de laquelle une transition de surface apparaît (soulignons bien que cela dépend des hypothèses faites au préalable) est différente en fonction de l'orientation cristallographique : ~ -2 °C pour les faces basales, et ~ -4 °C pour les faces prismatiques (voir figure 1.8 et figure de synthèse 1.12). Qualitativement, ces résultats s'accordent bien avec les changements observés de la morphologie des cristaux de neige en fonction de la température, qui ont pu être interprétés en supposant l'existence de transitions (rugueuses – quasi-liquide) de la structure de surface [Kuroda et Lacmann, 1982] (voir p. 14).

On peut également remarquer que dans l'analyse théorique que développent Furukawa *et al.* [1987a,b], la tension de surface de l'eau liquide est utilisée en lieu et place de celle de la couche de transition. Cela illustre assez bien les difficultés liées à la détermination des propriétés de la surface de la glace : la plupart du temps, les interprétations théoriques font elles-même appel à des propriétés inconnues, qui sont alors souvent prises égales à celle de l'eau, quand bien même d'autres propriétés (ici d'indice de réfraction) de la surface de la glace révèlent des différences par rapport à celles de l'eau.

Elbaum *et al.* [1993] La troisième étude retenue utilisant une technique optique est celle de Elbaum *et al.* [1993], qui couple une analyse par interférences à l’ellipsométrie. La principale différence par rapport aux deux premières études est qu’aucune transition n’est observée pour la face prismatique, dans la limite de sensibilité du dispositif utilisé (d’environ 12 Å). Pour la face basale, Elbaum *et al.* [1993] ont étudié l’effet des impuretés en mettant la glace en présence de sa seule vapeur d’eau ou en présence d’air. Dans le premier cas, l’interférométrie leur permet alors d’observer des hétérogénéités à la surface (que les auteurs décrivent comme des “gouttelettes”), qui ne mouillent que partiellement la glace (avec un angle de contact d’environ 2°), et dont l’épaisseur ne diverge pas lorsque la température tend vers 0 °C : ce comportement correspond à une *fusion incomplète*. En présence d’air, au contraire, Elbaum *et al.* [1993] observent qu’un “film” mouille complètement la glace, avec une épaisseur qui diverge lorsque la température augmente : il s’agit alors de *fusion complète*.

Pour quantifier l’épaisseur de la transition de surface qu’il observent dans ces deux cas, Elbaum *et al.* [1993] font eux aussi l’hypothèse d’une couche uniforme, et déduisent son épaisseur à partir du coefficient de réflexion en polarisation p. Dans la formule utilisée intervient l’indice de réfraction de la couche de transition, mais alors que l’étude précédente [Furukawa *et al.*, 1987a,b] avait donné une valeur $n_{\text{transition}} \sim 1,330$, Elbaum *et al.* [1993] utilisent l’indice de l’eau. Les épaisseurs ainsi obtenues (reportées sur la figure de synthèse 1.12) sont sensiblement plus faibles (d’un facteur 3 à 10, environ) que celles proposées dans les deux précédentes études.

Bilan des études optiques De ces trois études de la surface de la glace utilisant des techniques d’ellipsométrie ressortent des éléments communs mais aussi des désaccords :

- l’existence d’une transition à la surface de la glace est unanimement observée, mais pas systématiquement présente en fonction de l’orientation cristallographique ;
- quelle que soit l’étude considérée, une différence existe entre les faces basale et prismatique ;
- pour les propriétés étudiées, lorsque des différences apparaissent entre transition de surface et glace cristalline, elles s’accroissent toujours à mesure que la température s’élève ;
- la constante diélectrique de la surface serait supérieure à celle de la glace ($\epsilon_{\text{glace}} = 1,719$),

- sans plus de précision sur sa valeur ;
- l’indice de réfraction serait d’environ 1,330, intermédiaire entre ceux de la glace ($n_{\text{glace}} = 1,3079$) et de l’eau ($n_{\text{eau}} = 1,3327$).

1.4.2.3 Microscopie à force atomique

Cette deuxième technique permet d’étudier les interactions entre la pointe d’un capteur et la surface, à l’échelle atomique, au travers de la force (attractive ou répulsive) exercée par l’échantillon sur la pointe du capteur. Deux études utilisant cette technique sont présentées ; les conclusions auxquelles elles aboutissent sont considérablement différentes, illustrant à nouveau les difficultés d’interprétation des phénomènes mesurés à la surface de la glace.

Döppenschmidt et Butt [2000] Cette première étude a été menée à des températures supérieures à -35 °C sur des échantillons mono et poly-cristallins (mais sans détermination de l’orientation cristalline pour les premiers). Döppenschmidt et Butt [2000] observent une brutale attraction de la pointe du capteur lorsqu’elle arrive au contact de la surface de la glace, qui se traduit par un déplacement, appelé “distance de saut” ; si le capteur continue d’être avancé vers la surface, la force mesurée augmente immédiatement, indiquant une résistance de la surface (voir figure 1.9). Ces caractéristiques marquées ont pu être observées jusqu’à -1 °C, température au-delà de laquelle les variations de la force mesurée en fonction de la distance ne présentent plus de discontinuité.

Döppenschmidt et Butt [2000] ont interprété ces courbes en supposant que la distance de saut correspond à l’épaisseur de la *couche quasi-liquide* (voir représentation schématique sur la figure 1.9), et que l’inversion de la variation de force mesurée correspond à l’enfoncement de la pointe du capteur dans le réseau cristallin (solide) de la glace. Ainsi, ils déduisent directement l’épaisseur de la couche quasi-liquide en fonction de la température, bien reproduite par une loi de type $d = a - b \log(\Delta T)$ (avec $\Delta T = T_{\text{fusion}} - T$). D’après Döppenschmidt et Butt [2000], la température à partir de laquelle la transition de surface s’instaure est d’environ -34 °C.

Afin de tester l’influence des impuretés sur la structure de la surface de la glace, Döppensch-

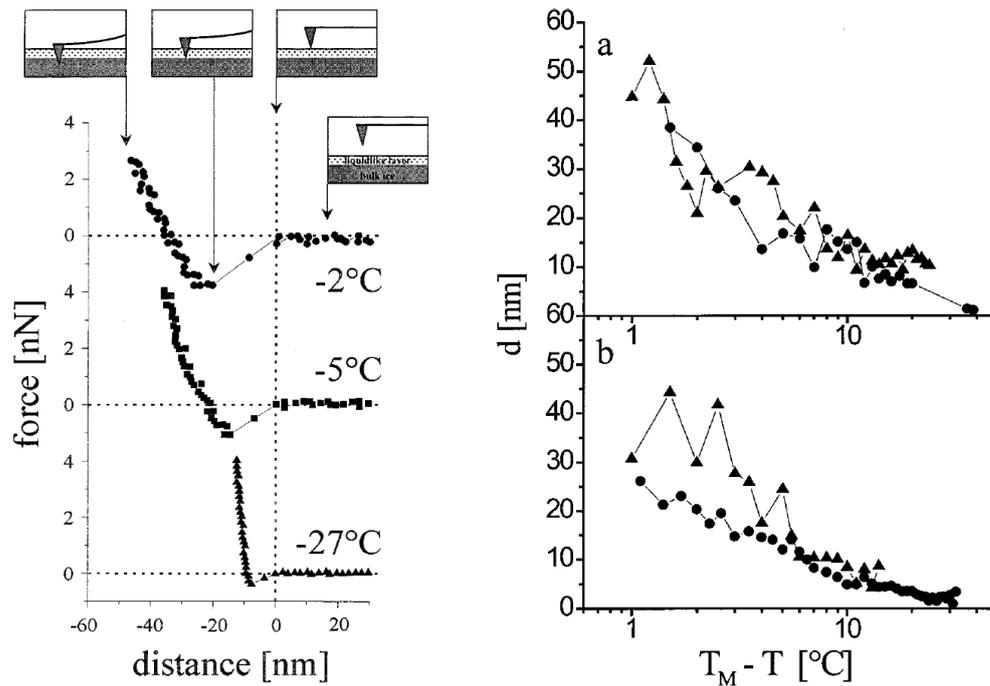


FIGURE 1.9 – Partie gauche : force mesurée en fonction de la distance lorsque le capteur s’approche de l’échantillon. La distance zéro est définie comme étant celle de la surface de la “couche quasi-liquide”. La position présumée de la pointe du capteur est schématisée pour les mesures effectuées à $-2\text{ }^{\circ}\text{C}$.

Partie droite : distance de saut obtenue en fonction de la température pour différentes expériences menées dans les mêmes conditions (a. : glace polycristalline ; b. : glace monocristalline). Figures reproduites avec la permission de [Döppenschmidt et Butt, 2000]. Copyright 2000 American Chemical Society.

midt et Butt [2000] ont également réalisé des échantillons dopés avec du chlorure de potassium ; la méthode d’analyse employée leur a permis de cartographier la surface de la glace, et ainsi de repérer des zones rugueuses qu’ils identifient à du KCl précipité, et des zones lisses correspondant à l’interface air-glace sur laquelle ils renouvellent les expériences précédentes d’enfoncement. Pour une température donnée, la distance de saut observée en présence de KCl est plus importante, et sa dépendance en fonction de la température est également plus prononcée ; elle peut être bien reproduite soit par une loi logarithmique comme pour la glace pure, soit par une loi puissance en ΔT^{-1} , en bon accord avec les prévisions théoriques de Wettlaufer [1999b] dans le cas d’impuretés. Ces résultats confirment donc bien que la présence d’impuretés renforce les caractères

propres à la surface de la glace ; toutefois, les concentrations utilisées ici (10 mM de KCl) sont particulièrement élevées et les observations faites ne se transposent pas nécessairement à de la glace moins contaminée.

Notons enfin à propos de cette étude que les épaisseurs de couche quasi-liquide proposées sont nettement plus élevées que toutes celles proposées dans les précédents travaux utilisant des méthodes optiques (cf. figure 1.12).

Pittenger *et al.* [2001] Pittenger *et al.* [2001] ont eux aussi mené des expériences par microscopie à force atomique, à des températures comprises entre -1 et -17 °C. Ces auteurs ont ensuite analysé en détail les différents processus pouvant être mis en jeu au niveau des interactions existant entre la surface de la glace et la pointe du capteur du microscope, pour expliquer leurs résultats. Les conclusions auxquelles ils aboutissent remettent largement en cause celles de l'étude précédente.

Tout d'abord, au contraire de Döppenschmidt et Butt [2000], ils observent une distance de saut faible, et indépendante de la température. Ce comportement radicalement différent de celui observé par Döppenschmidt et Butt [2000], s'il peut s'expliquer en partie par une raideur plus importante de la tige du capteur utilisé ici, remet néanmoins largement en cause l'analyse faite dans la précédente étude, dans la mesure où cette distance de saut se révèle ici complètement inappropriée pour déterminer l'épaisseur d'une transition de surface. Par la suite, plusieurs rhéologies sont testées pour comprendre l'enfoncement du capteur dans la glace :

- déformation élastique ;
- déformation plastique ;
- présence d'un fluide newtonien en surface.

Pittenger *et al.* [2001] estiment que la déformation élastique de la glace sous le capteur ne contribue qu'à moins de 10 % de la déformation observée, donc elle est par la suite négligée. La déformation plastique, quant à elle, ne jouerait un rôle important que pour une température inférieure à $[-10 ; -15]$ °C. Pour essayer de reproduire leurs données, les auteurs utilisent donc un modèle représentant la surface de la glace comme un fluide visqueux newtonien, dont il leur faut

paramétrer la viscosité pour en déduire l'épaisseur. En utilisant la viscosité de l'eau surfondue, ils obtiennent des épaisseurs particulièrement faibles (inférieures à ~ 1 nm pour les températures étudiées, i.e. de l'ordre d'une à 3 monocouches d'eau) pour lesquelles la mécanique continue utilisée dans ce modèle ne devrait pas pouvoir s'appliquer. Et pourtant, une bonne reproduction des données est obtenue avec ce modèle. Les auteurs font donc le raisonnement inverse, et recherchent quelle valeur de viscosité aboutirait à des épaisseurs telles que la mécanique continue s'applique. Ils estiment ainsi que la viscosité de la couche fluide de surface devrait être au moins quelques 300 fois plus élevée que celle de l'eau pour assurer la cohérence de leur modèle.

Bilan de ces deux études utilisant la microscopie à force atomique Ici encore, une même technique expérimentale peut aboutir à des conclusions sensiblement différentes, notamment en fonction des hypothèses émises pour interpréter les résultats. Ces études s'accordent toutefois à indiquer que la surface de la glace a des propriétés mécaniques distinctes de la matrice cristalline, au moins lorsque la température est supérieure à -15 °C. La seconde étude menée par Pittenger *et al.* [2001] semble clairement plus aboutie que la première, et tend à montrer que la surface de la glace peut être raisonnablement bien décrite comme un fluide newtonien ayant une viscosité nettement supérieure à celle de l'eau.

1.4.2.4 Études par spectrométrie

La dernière catégorie d'études que nous souhaitons présenter ici fait appel à des techniques de spectrométrie, particulièrement adaptées pour observer les propriétés d'une surface. Nous avons retenu deux publications qui donnent de nouveaux éléments sur les propriétés de la surface de la glace.

Bluhm *et al.* [2002] La première, réalisée par Bluhm *et al.* [2002], utilise une technique récente de spectrométrie en photo-émission de rayons X (XPS), couplée à une spectroscopie de structure près du front d'absorption de rayons X (NEXAFS). La spectrométrie XPS est sensible seulement aux tout premiers nanomètres de la surface (soit tout de même plusieurs bicouches de molécules), tandis que la spectrométrie NEXAFS révèle les différents états physiques de l'eau.

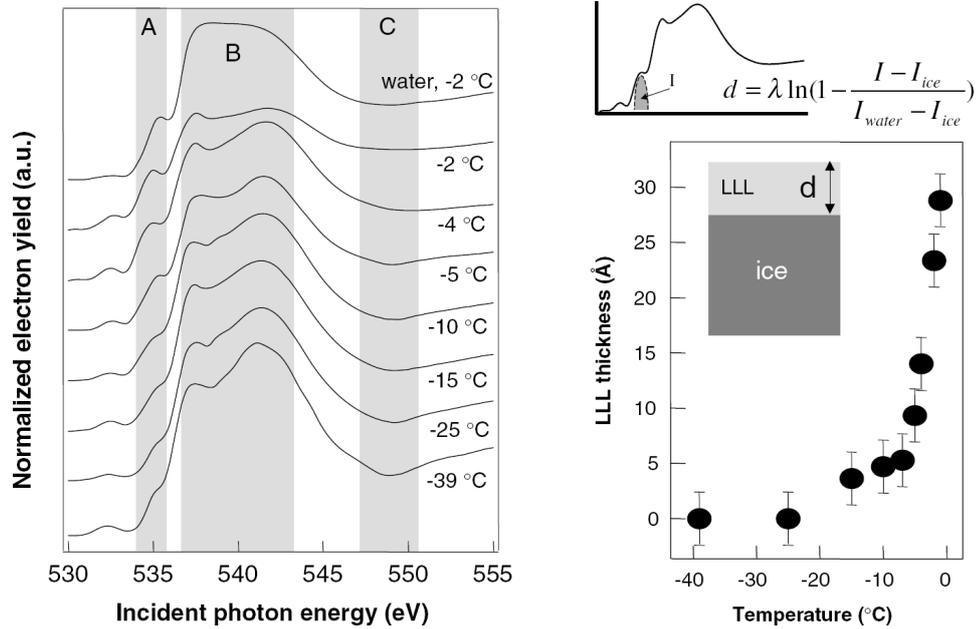


FIGURE 1.10 – Partie gauche : spectres NEXAFS de la glace et de l’eau à différentes températures. Ils diffèrent par l’intensité du pic à 535 eV (zone A), par la forme obtenue entre 537 et 543 eV (région B) et par la dépression observée vers 549 eV. Le petit pic à 532,5 eV résulte de contaminations involontaires.

Partie droite : épaisseur qu’aurait une couche (quasi)-liquide pour aboutir aux spectres observée. Cette épaisseur est déduite de l’intégrale de l’épaule observé à 535 eV (schématisé au dessus), caractéristique des hydrogènes “libres” (i.e. ne formant pas de liaisons hydrogènes avec les molécules voisines).

Figures issues de [Bluhm *et al.*, 2002].

À mesure que la température augmente, les caractéristiques spectrales de la surface de la glace évoluent, les pics propres à l’eau liquide se renforçant et ceux typiques de la glace s’atténuant (voir figure 1.10). Les spectres de la surface de la glace restent cependant distincts de celui de l’eau, même aux températures les plus proches de 0 °C. En utilisant l’intégrale d’un épaulement caractéristique de l’eau liquide sur ces spectres, Bluhm *et al.* [2002] proposent alors une estimation de l’épaisseur qu’aurait une couche d’eau liquide en surface permettant d’aboutir aux spectres observés (voir figures 1.10 et 1.12). Bluhm *et al.* [2002] ont également analysé l’effet des impuretés sur la surface de la glace, en laissant les échantillons au contact de l’air pendant des temps plus ou moins longs. Ils observent que la présence d’impuretés a un effet similaire à une élévation de la température sur l’évolution des caractéristiques spectrales de la surface de la

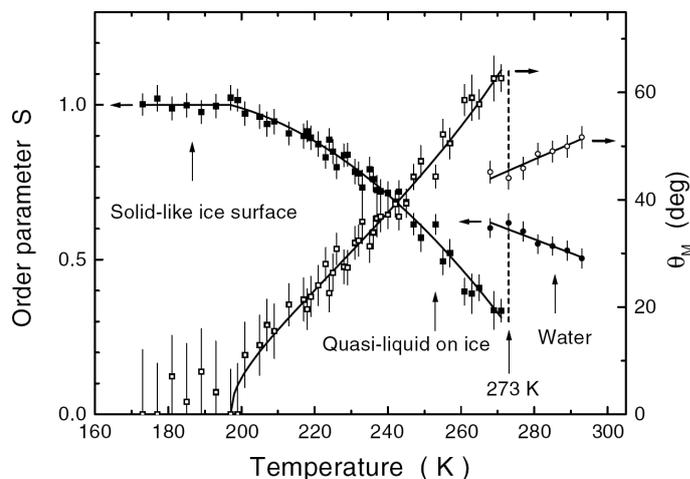


FIGURE 1.11 – Paramètre d’ordre (S) de l’orientation des liaisons libres OH à la surface, et angle maximum pris par ces liaisons par rapport à la normale à la surface (θ_M), pour la surface basale de la glace (symboles carrés) et pour la surface de l’eau (symboles ronds). Figure tirée de [Wei *et al.*, 2001]. Copyright 2001 by The American Physical Society.

glace, mais même aux plus hauts niveaux de contamination et à la température la plus élevée, il subsiste encore des différences entre les spectres de l’eau et de la surface.

Wei *et al.* [2001, 2002] La seconde étude utilise une technique de spectrométrie vibrationnelle par génération de fréquence somme [Wei *et al.*, 2001, 2002]. Cette technique est sensible uniquement à la monocouche la plus en surface, et permet de déterminer l’angle maximal (θ_M) pris par les différentes liaisons OH affleurant à la surface et d’en déduire un paramètre d’ordre S variant entre 0 et 1 (pour θ_M variant entre 0 et 90°). Ces auteurs ont travaillé sur la face basale de monocristaux.

Les travaux de Wei *et al.* [2001, 2002] indiquent qu’à partir d’une température légèrement inférieure à 200 K, l’angle maximal des liaisons OH de la surface augmente (et, corollairement, le paramètre d’ordre diminue) à mesure que la température augmente (voir figure 1.11). Les auteurs montrent ainsi que la structure de la surface de la glace dépend fortement de la température, et leurs résultats suggèrent qu’il existe des variations structurales au sein même de la transition de surface, avec une transformation graduelle entre la matrice cristalline et l’interface avec l’air.

Cette représentation est de plus qualitativement cohérente² avec les résultats obtenus par la modélisation de dynamique moléculaire [Mantz *et al.*, 2000; Girardet et Toubin, 2001] .

Une caractéristique frappante des résultats obtenus par Wei *et al.* [2001, 2002] ressort des valeurs du paramètre d'ordre et de l'angle maximal des liaisons OH libres de la surface de la glace lorsque la température augmente : elles ne tendent pas vers celles obtenues à la surface de l'eau surfondue (voir figure 1.11), ce qui suggère fortement que la surface de la glace n'est pas assimilable à de l'eau liquide.

1.4.2.5 Conclusion générale sur les propriétés de la surface de la glace

L'ensemble des études présentées ici, utilisant des techniques variées, donne un aperçu des connaissances actuelles des propriétés de la surface de la glace et des incertitudes ou des inconnues actuelles. Indiscutablement, il existe une transition entre la matrice cristalline et l'interface avec l'air, qui se démarque d'autant plus de la structure cristalline que la température se rapproche du point de fusion (et que le taux d'impuretés augmente).

Les propriétés propres à cette transition de surface demeurent néanmoins très mal connues, et sont donc une source d'incertitude majeure pour réussir à comprendre et plus encore à modéliser la chimie de la neige ; certaines de ces propriétés (telles que l'indice de réfraction, voir p. 32, ou le coefficient d'autodiffusion [Mizuno et Hanafusa, 1987]) ont été évaluées à des valeurs intermédiaires entre celles de l'eau et de la glace, mais cela s'est fait au travers d'interprétations elles mêmes simplifiées, assimilant notamment la transition de surface à une couche distincte aux propriétés homogènes. De même, toutes les quantifications de l'épaisseur d'une telle couche ont nécessité de faire des hypothèses sur la structure de celle-ci (isotrope, avec certaines propriétés identiques à celles de l'eau, etc.) sans pouvoir les vérifier. En faisant abstraction de ces simplifications préalables, on voit dans la synthèse des valeurs d'épaisseurs proposées dans ces études une grande dispersion, mais aussi des dépendances à la température aux allures distinctes

2. La température de fusion déterminée au moyen des modèles de dynamique moléculaire étant souvent assez éloignée (plusieurs dizaines de degrés) de la température de fusion réelle de la glace, il n'est pas possible de comparer directement les températures auxquelles un désordre apparaît avec les résultats de Wei *et al.* [2001, 2002].

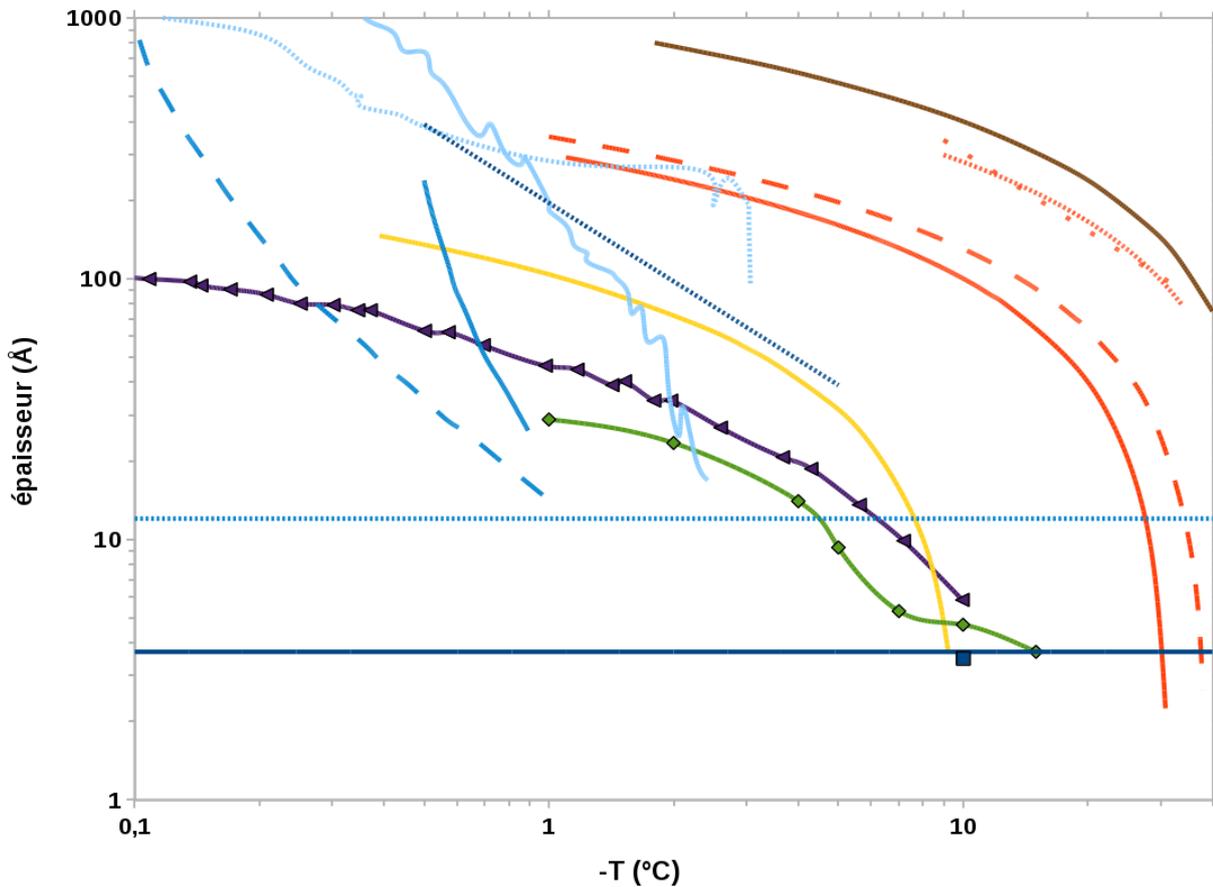


FIGURE 1.12 – Synthèse des épaisseurs de la transition de surface de la glace données dans diverses publications, en fonction de la température.

Courbes bleues : technique d'ellipsométrie appliquée en face basale (traits continus) et prismatique (traits pointillés) (bleu marine : allures simplifiées représentées dans [Sadchenko et Ewing, 2002] à partir des résultats de [Beaglehole et Nason, 1980]; bleu roi : [Elbaum *et al.*, 1993]; bleu ciel : données présentées dans [Furukawa et Nada, 1997] à partir des résultats de [Furukawa *et al.*, 1987a,b]). La courbe tiretée de [Elbaum *et al.*, 1993] a été obtenue en face basale en présence d'impuretés.

Courbes orangées : microscopie à force atomique [Döppenschmidt et Butt, 2000] (traits continus : monocristal; courbe tiretée : polycristaux; courbes pointillées : en présence de KCl, régressions logarithmique (pointillés resserrés) et puissance (pointillés espacés)).

Courbe verte : spectrométrie NEXAFS [Bluhm *et al.*, 2002].

Courbe jaune : diffraction de rayons x [Dosch *et al.*, 1996].

Courbe violette : spectroscopie infra-rouge [Sadchenko et Ewing, 2002].

Courbe maron : spectroscopie de rétrodiffusion du proton [Golecki et Jaccard, 1978]

(voir figure 1.12) ; ces disparités importantes peuvent s'expliquer par la diversité des techniques employées, qui n'ont pas toutes la même sensibilité et surtout qui n'examinent pas les mêmes propriétés de la surface. De plus, les différents types de glace employés dans toutes ces études (faces basales ou prismatiques de monocristaux, glaces polycristallines) ainsi que les conditions expérimentales variées (glace au contact de sa seule vapeur, d'air ou d'autres impuretés) peuvent également expliquer l'éparpillement des résultats.

Les caractéristiques générales qui ressortent des dernières études présentées [Wei *et al.*, 2001, 2002] paraissent fortement crédibles et fiables, pour plusieurs raisons : d'une part, la technique employée permet d'analyser la seule bicouche la plus en surface, contrairement à d'autres techniques qui intègrent les propriétés d'une certaine épaisseur sous la surface ; d'autre part, cette étude ne fait pas appel à des hypothèses sur la structure même de la surface étudiée, ni ne lui assigne certaines propriétés. De plus, les résultats de ces travaux sont qualitativement en accord avec ceux obtenus par les études en dynamique moléculaire. L'analyse poussée proposée par Pittenger *et al.* [2001] aboutit également à une description plausible (et compatible avec les études précédentes) des propriétés de la surface de la glace.

La transition existant à la surface de la glace, telle qu'elle ressort de ces études, aurait donc les caractéristiques suivantes :

- sa structure dépend fortement de la température et varie de façon continue ;
- ses propriétés sont très certainement distinctes de celles de l'eau ;
- la transition entre la matrice cristalline et l'interface avec l'air est probablement graduelle, donc au moins certaines des propriétés spécifiques à cette transition présentent probablement un gradient.

L'adjectif "quasi-liquide" étant très largement employé pour désigner cette transition, nous conserverons cette terminologie dans la suite de cette thèse, par soucis de simplicité ; lorsque des simplifications consistant à assigner des propriétés liquides à cette transition seront employées, nous parlerons alors de "(quasi)-liquide" pour souligner que les hypothèses utilisées confondent ou assimilent la glace quasi-liquide à de l'eau liquide.

1.4.3 Processus chimiques dans la neige

Au seul titre des phases en présence et de leurs propriétés, la neige représente un réacteur chimique multiphasique complexe, au sein duquel différents processus vont pouvoir se dérouler et affecter la composition chimique. Cette partie leur est consacrée.

1.4.3.1 Réactions (photo)chimiques

Les réactions chimiques vont pouvoir se dérouler dans les différentes phases que peut contenir la neige : ainsi, des réactions homogènes en phase gazeuse, quasi-liquide (si tant est qu'elle constitue une phase), liquide et solide peuvent avoir lieu, ainsi que des réactions hétérogènes à l'interface air-neige ou à la surface des aérosols éventuellement présents dans le manteau neigeux. Parmi ces réactions, certaines peuvent être des réactions photochimiques, dont l'importance sur la production d'espèces chimiques réactives dans la neige a été démontrée [Honrath *et al.*, 1999, 2000b; Sumner et Shepson, 1999; Jones *et al.*, 2000; Beine *et al.*, 2002; Jacobi *et al.*, 2004]. Au contraire, les réactions en phase solide sont très lentes, et leur efficacité peut être limitée par les effets de cage, comme cela a été montré pour l'eau liquide [Nissenson *et al.*, 2010]; il est donc probable qu'elles soient peu importantes au regard des autres réactions.

Ces différents types de réactions sont inégalement connus et compris. Les réactions en phase gazeuse et aqueuse ont été étudiées depuis de nombreuses années, notamment pour la chimie atmosphérique ou pour la modélisation des nuages et des aérosols; les nombreux modèles actuels de chimie atmosphérique comportent donc des séries de réactions chimiques par composé étudié³, dont les vitesses de réactions sont assez bien répertoriées (e.g. Atkinson *et al.* [2004, 2006, 2007]). Les dépendances en température des constantes de vitesse ne sont cependant pas toujours connues, ce qui représente une source d'incertitude lorsque les réactions sont appliquées à des températures s'écartant sensiblement des températures de référence (généralement 20 – 25 °C). Quelques réactions hétérogènes se déroulant à la surface de la glace, notamment certaines

3. On peut également trouver des modules autonomes intégrant des séries de réactions plus ou moins usuelles, qui peuvent être directement intégrés dans des modèles, pour éviter de systématiquement ré-implémenter de tels codes chimiques (voir par exemple Sander *et al.* [2011]).

impliquant des halogènes et/ou HONO, ont fait l'objet de plusieurs études depuis une dizaine d'années (e.g. [Chu et Chu, 1999a,b; Chu *et al.*, 2000; Diao et Chu, 2005]; une compilation est proposée dans [Crowley *et al.*, 2010]). Ces réactions sont importantes au regard des interactions avec l'ozone (et notamment des événements de déplétion d'ozone, ou ODE), et vont tout spécialement pouvoir se dérouler dans les zones sous influence océanique avec l'apport d'aérosols marins porteurs d'espèces halogénées [Zhao *et al.*, 2008].

1.4.3.2 Processus d'échanges

Plusieurs processus permettant d'échanger des composés chimiques entre les différentes phases ou compartiments du système, et au sein d'une phase donnée, doivent également être pris en compte pour décrire la chimie de la neige, car ils modifient eux aussi la composition chimique de la neige.

Tout d'abord, les échanges peuvent avoir lieu entre l'atmosphère et l'air interstitiel du manteau neigeux, et vont dépendre du vent, de la rugosité de surface de la neige, de la perméabilité (facteur de proportionnalité entre le gradient de pression appliqué et la vitesse d'écoulement de l'air) et de la tortuosité de la neige (définie comme le rapport entre le trajet nécessaire pour traverser ce milieu poreux et le trajet direct) [Dominé *et al.*, 2008]. La température va également jouer un rôle via un changement de la viscosité de l'air.

D'autre part, des transferts de phase vont se dérouler entre l'air et les phases condensées (solide, et liquide et/ou quasi-liquide si elles existent); les espèces gazeuses vont ainsi pouvoir s'adsorber sur les surfaces, ou se solubiliser en phase condensée : il est en effet bien établi que certaines espèces telles que les acides nitrique et chlorhydrique ou le formaldéhyde forment une solution solide avec la glace [Thibert et Dominé, 1997, 1998; Barret *et al.*, 2011b], pour laquelle il est possible de définir une solubilité d'équilibre thermodynamique.

Enfin, dans le cristal solide, les espèces chimiques peuvent également diffuser (cf. [Thibert et Dominé, 1997, 1998; Barret *et al.*, 2011b] et une synthèse critique dans [Huthwelker *et al.*, 2006]). Cette diffusion, quoique lente (de l'ordre de quelques micromètres à quelques dizaines de

micromètres par jour), reste significative lorsque des durées suffisamment longues sont envisagées.

Ces différents processus de transfert d'espèces chimiques s'effectuent sans modification des propriétés physiques de la neige, or il peut de plus s'en produire conjointement au métamorphisme. En effet, une fois la neige déposée au sol, les impuretés piégées dans la matrice peuvent être remobilisées de façon analogue aux molécules d'eau lors du métamorphisme : si un cristal subit de la sublimation, les gaz dissous dans le volume ou adsorbés à la surface des cristaux vont se trouver entraînés par le flux de vapeur d'eau et vont pouvoir se retrouver en phase gazeuse, dans l'air interstitiel. À l'inverse, lorsque de la vapeur d'eau se condense sur les grains de neige, les gaz présents dans l'air interstitiel peuvent co-condenser, et ceux qui étaient adsorbés à la surface des cristaux vont se retrouver piégés dans la matrice cristalline. Ce dernier type de processus, qui mêle physique et chimie, est un premier exemple, indirectement, des effets que peuvent avoir les évolutions physiques de la neige sur sa chimie et réciproquement. Ces interactions sont plus détaillées dans la partie qui suit.

1.4.4 Influences réciproques de la physique de la neige sur sa chimie

La présentation successive des principaux phénomènes relatifs à la physique puis de la chimie de la neige ne doit pas occulter l'inter-dépendance que ces deux familles de processus ont entre elles. L'impact des modifications des propriétés physiques de la neige sur sa chimie a été développé en détail dans un article de synthèse [Dominé *et al.*, 2008], et seuls quelques exemples forts montrant les liens entre des propriétés physique et la chimie de la neige seront détaillés ici.

La première illustration de ces interactions est donnée par la surface spécifique de la neige, ou SSA, qui caractérise la taille de l'interface existant entre l'air et la neige. Le métamorphisme tend globalement à faire diminuer la SSA au cours du temps (voir p. 20). Ainsi, la capacité de la neige à échanger des espèces chimiques avec l'atmosphère est directement contrainte par cette variable physique, et une diminution de la SSA va donc se traduire par un ralentissement des échanges à double titre :

- d’une part, par diminution de la surface d’échange ;
- d’autre part par l’augmentation du rayon qui implique un temps de diffusion plus long entre le centre du cristal et son interface avec l’air.

Les changements de SSA se traduisent également par des variations des capacités d’adsorption de la neige.

La SSA intervient aussi sur la façon dont le rayonnement solaire est transmis et diffusé dans la neige, via la dépendance de cette propagation au rayon des grains. Par conséquent, l’intensité des réactions photochimique se déroulant dans la neige va elle aussi pouvoir dépendre de la SSA.

Un dernier exemple important où la physique va fortement influencer sur la chimie concerne la température, dont le profil dans le manteau neigeux est directement déterminé par la conductivité thermique de ses différentes couches, qui peut varier de plus d’un ordre de grandeur en fonction du type de neige [Dominé *et al.*, 2008]. La plupart des processus chimiques dépendent de la température, donc là encore, une prise en compte adaptée de l’évolution de cette variable physique sera nécessaire.

Les effets de la chimie sur la physique sont sûrement moins nombreux et moins omniprésents, mais existent tout de même : par exemple, la présence d’impuretés dans la neige va modifier son albédo dans le visible [Warren et Wiscombe, 1980], et par conséquent le bilan d’énergie de surface du manteau neigeux. Une autre illustration de l’influence de la composition chimique de la neige sur sa physique concerne les neiges fortement salines présentes sur la glace de mer ; ces teneurs élevées en sel induisent une teneur en eau liquide importante, et les propriétés physiques ainsi que le métamorphisme s’en trouvent affectés [Massom *et al.*, 1997; Sturm et Massom, 2010].

Il apparaît donc fondamental de prendre en compte les transformations physiques de la neige pour comprendre l’évolution de sa chimie ; cela suppose de concevoir des modèles prenant simultanément en compte ces deux familles de processus ou, à défaut, de disposer d’un nombre suffisant de paramètres physiques (tels que la SSA, la densité, la température, etc., pouvant être issus de mesures expérimentales ou de modélisations séparées) pour contraindre des modèles spécifiques à la seule chimie de la neige.

1.4.5 Modèles actuels reproduisant la chimie de la neige

Les études portant sur la chimie de la neige sont nettement plus récentes que celles portant sur sa physique, et seul un nombre restreint de travaux portent sur la modélisation chimique de la neige. La plupart d'entre eux se sont de plus focalisés sur un processus particulier ou une espèce chimique.

Les premiers travaux de modélisation de la chimie de la neige datent de la fin des années 1990. McConnell *et al.* [1997a] se sont intéressés au peroxyde d'hydrogène (H_2O_2), en combinant des mesures de terrain (température de l'air, suivi des précipitations et concentration atmosphérique en H_2O_2) et une paramétrisation empirique (fonction de transfert) reliant la concentration atmosphérique à celle de la neige ; in fine, le but de cette étude était de parvenir à reproduire les profils de concentration observés dans le manteau neigeux de Summit, au Groenland. La fonction de transfert proposée dans cette étude repose sur 5 paramètres ajustables correspondants à l'équilibre air-neige, à la vitesse d'échange et à sa sensibilité à l'accumulation, et aux échanges entre la surface de la neige et les couches plus profondes. Malgré les différents ajustements possibles de ces 5 paramètres, la reproduction des observations reste entachée d'une erreur importante (RMS de 5 μM pour des concentrations mesurées comprises entre 5 et 15 μM). Dans une étude ultérieure, ces mêmes auteurs ont amélioré ce modèle, notamment en représentant la neige par un grain sphérique constitué de couches concentriques, et en prenant en compte la diffusion dans le cristal [McConnell *et al.*, 1998]. Malgré cela, si les tendances générales des profils de concentrations parviennent alors à être reproduites, il subsiste des décalages souvent importants soit en amplitude, soit en profondeur, et la variabilité observée à fine échelle n'est pas reproduite.

Une étude similaire, menée par Hutterli *et al.* [1999], s'est focalisée sur le formaldéhyde (HCHO). Ces auteurs ont proposé une paramétrisation de l'échange air-neige de HCHO basée sur un équilibre de type loi de Henry, incluant 4 paramètres ajustables. La neige échange donc avec l'air interstitiel au travers de cette paramétrisation, et la diffusion verticale dans l'air interstitiel est prise en compte. Hutterli *et al.* [1999] parviennent ainsi à une assez bonne reproduction du profil de concentration d'HCHO mesuré dans le névé, même si la variabilité observée à

petite échelle, qui ne pourrait s'expliquer par les seuls processus pris en compte, n'est donc pas reproduite.

Ces deux premières séries d'études font donc exclusivement appel à des processus d'échange physico-chimiques pour interpréter et modéliser l'évolution d'une espèce chimique. Au contraire, les études suivantes ont cherché à expliciter l'évolution chimique d'un ou plusieurs composés au moyen de mécanismes réactionnels adaptés à partir de ceux connus en phase liquide et appliqués à la couche (quasi)-liquide.

Jacobi et Hilker [2007] ont cherché à préciser un mécanisme réactionnel pour la photochimie du nitrate dans la neige. À l'aide d'expériences menées en laboratoire sur de la neige artificielle dopée en nitrate (NO_3^-) et/ou en nitrite (NO_2^-), et en faisant l'hypothèse que les réactions connues en phase liquide peuvent s'appliquer à la neige, ces auteurs ont proposé des valeurs de constantes de vitesse pour 5 réactions, dont 3 réactions de photolyses. À l'aide de ce mécanisme, les évolutions temporelles mesurées expérimentalement des concentrations en nitrate et en nitrite parvenaient à être correctement reproduites. Cette étude a servi de base à la première partie de cette thèse, et est donc présentée plus en détails au chapitre suivant.

Peu après, Boxe et Saiz-Lopez [2008] ont repris certains éléments issus de l'étude de Jacobi et Hilker [2007], et ont adopté une démarche similaire pour modéliser la photochimie du nitrate dans la neige et estimer les flux de NO_x résultants. Il se distingue toutefois de l'étude précédente par la prise en compte dans leur modèle d'un code de chimie atmosphérique pour la couche limite. Moyennant l'ajustement de l'épaisseur de cette couche limite, ces auteurs arrivent à reproduire les ordres de grandeur de flux de NO_x et du rapport entre NO et NO_2 mesurés lors de diverses campagnes de terrain dans l'Arctique ou dans des régions côtières d'Antarctique.

Dans le même temps, Liao et Tan [2008] ont choisi de s'intéresser spécifiquement à l'acide nitreux (HONO). En suivant l'hypothèse d'une couche (quasi)-liquide (i.e. assimilable à une couche liquide), ils ont développé un modèle unidimensionnel du manteau neigeux contraint par des données atmosphérique mesurées à Pôle Sud lors de la campagne ANTCI 2003. Ils ont alors réalisé plusieurs tests de sensibilité à différents paramètres (profils verticaux de concentrations

en nitrate et nitrite, vitesse du vent et importance des sastrugis, notamment). Malheureusement, il n'y avait pas de mesures dans la neige permettant de comparer les sorties de ce modèle à des données. Au travers de cette étude de sensibilité, les auteurs montrent cependant que les résultats obtenus dépendent fortement des propriétés choisies pour la couche (quasi)-liquide (volume et pH, notamment); or, connaissant les inconnues ou les très larges incertitudes qui pèsent sur les propriétés de cette CQL (voir partie 1.4.2), l'approche choisie est donc pour le moins délicate.

L'étude la plus récente à notre connaissance est celle réalisée par Thomas *et al.* [2011]. Ces auteurs ont utilisé un modèle de chimie atmosphérique existant (MISTRA) et ont développé un modèle de neige, puis ont couplé les deux. Ce modèle de neige inclut le transfert thermique et l'effet du vent sur la circulation de l'air interstitiel de la neige. De nombreuses espèces chimiques sont prises en compte, avec notamment les espèces azotées, bromées et chlorées. Néanmoins, la façon dont est abordée la chimie de la neige reste rudimentaire et hypothétique : seule une couche (quasi)-liquide à la surface des grains est prise en compte, et tous les processus pouvant avoir lieu dans le cristal sont ignorés. En ajustant un paramètre donnant la répartition entre couche (quasi)-liquide et cristal solide pour différentes espèces dissoutes, ces auteurs parviennent à reproduire de façon correcte les concentrations atmosphériques observées pour NO sur une période de trois jours. Néanmoins, des tests de sensibilité réalisés en utilisant un équilibre de Henry pour définir l'échange du nitrate entre l'air et la neige (ce qui serait cohérent avec le formalisme employé d'une couche (quasi)-liquide recouvrant la surface de tous les cristaux) montrent que dans ce cas, la concentration atmosphérique en NO n'est plus correctement reproduite, ce qui révèle une certaine incohérence. Ce modèle semble nonobstant prometteur dans la mesure où il parvient à une reproduction réaliste des processus de l'air interstitiel et du couplage entre celui-ci et la CLA ; la résolution simultanée du transfert thermique dans le manteau neigeux est également essentielle pour être capable de reproduire correctement les couplages physico-chimiques. Les processus d'échange air-neige et la chimie se déroulant à la surface et dans les cristaux nécessiteraient évidemment des améliorations ; l'étude du transfert du nitrate réalisé dans la seconde partie de cette thèse (voir page 119) en est un exemple.

1.5 Synthèse

Ce chapitre a permis de passer en revue les propriétés et processus relatifs à la physico-chimie de la neige. Il apparaît que si la compréhension de la physique de la neige ainsi que sa prise en compte dans des modèles sont actuellement assez abouties, en revanche les connaissances des mécanismes responsables de l'évolution chimique de la neige (et par conséquent de son interaction avec l'atmosphère) sont limitées, et les plus grandes incertitudes portent principalement sur trois axes :

- les propriétés de la surface des cristaux de neige ;
- la localisation et la répartition des impuretés au sein de la neige ;
- la nature même des processus chimiques se déroulant à la surface des cristaux ou en leur sein.

Parmi les principales hypothèses de travail utilisées jusqu'à maintenant pour modéliser la chimie de la neige, la surface "quasi-liquide" à été assimilée à un vrai liquide au regard de sa réactivité chimique, avec l'utilisation de mécanismes réactionnels directement dérivés de ceux connus en phase aqueuse ; il a de plus été supposé que cette surface (quasi)-liquide présentait la géométrie d'une couche distincte de la matrice cristalline, pour laquelle différentes paramétrisations d'épaisseur ou de volume ont pu être proposées et utilisées. C'est la démarche qui a été suivie dans la première partie de cette thèse, jusqu'à ce que soient révélées certaines incohérences. Dans la seconde partie de cette thèse, par conséquent, une autre démarche principalement basée sur les processus physiques à l'œuvre dans les échanges air-neige a permis d'aboutir à une détermination adaptée de la fonction de transfert existant entre l'air et la neige, pour le nitrate à Dome C, et ainsi d'établir des bases solides pour une modélisation plus approfondie de la chimie de ce composé dans la neige.

**La chimie de la neige vue comme
une chimie (quasi)-liquide**

Chapitre 2

Développement d'un mécanisme réactionnel pour la photochimie du nitrate dans la neige

La première partie de cette thèse a été consacrée au développement d'un mécanisme réactionnel qui soit capable de reproduire l'évolution temporelle des concentrations mesurées en laboratoire dans la neige soumise à la photolyse. Ce travail a reposé sur le concept de couche (quasi)-liquide, qui suppose notamment qu'un mécanisme réactionnel similaire à ceux connus en phase liquide serait adapté à la description de la chimie dans cette couche (quasi)-liquide, et donc capable de reproduire les observations. Cette étude s'est focalisée sur la chimie du nitrate, dont le rôle majeur dans la photochimie de la neige a été présenté précédemment (voir page 3), et pour laquelle des données (concentrations en nitrate et nitrite, notamment) étaient disponibles.

Notre travail s'est appuyé, au niveau des hypothèses et des paramétrisations utilisées, sur l'étude menée par Jacobi et Hilker [2007]. Par rapport à cette étude, notre travail apportait plusieurs modifications et compléments, avec notamment l'utilisation d'expériences réalisées en laboratoire sur de la neige naturelle (et non plus seulement sur de la neige artificielle) pour étendre la validité du mécanisme réactionnel proposé. Les résultats obtenus ont donné lieu à un article que nous présentons dans ce chapitre.

Après publication, une erreur portant sur une paramétrisation clé a été découverte, et l'erratum publié suite à cela est donc également présenté dans ce chapitre, tandis qu'une discussion

plus approfondie sur la validité du concept choisi est proposée dans le chapitre 3.

2.1 Contexte de l'étude

Dans le chapitre précédent, l'ensemble des phénomènes physico-chimiques relatifs à la formation, au métamorphisme ou encore à la réactivité chimique de la neige et aux interactions air-neige ont été présentés, et deux difficultés importantes sont apparues :

- d'une part le grand nombre de processus mis en jeu rendent la compréhension du système neige-atmosphère particulièrement complexe, et au stade des connaissances actuelles, seules des approches assez fortement simplifiées sont envisageables ;
- d'autre part, la surface des cristaux est extrêmement mal caractérisée, tout en étant au cœur même des interactions air-neige, et supposée être le lieu le plus favorable au déroulement des réactions chimiques de la neige.

Ainsi, à défaut de pouvoir prendre en compte l'intégralité des phénomènes physico-chimiques mis en jeu, et au vu du peu d'informations disponibles sur les propriétés et les processus de la surface des cristaux, le recours à des hypothèses simplificatrices s'impose. Plusieurs travaux préalables ou concomitants à cette thèse ont donc fait le choix de ne prendre en compte que la couche (quasi)-liquide pour décrire l'évolution chimique de la neige, soit au travers de mécanismes réactionnels isolés [Jacobi et Hilker, 2007; Anastasio et Chu, 2009], soit au sein de modèles plus élaborés faisant intervenir, en plus de la neige, un "compartiment" atmosphérique avec des réactions en phase gazeuse [Boxe et Saiz-Lopez, 2008; Thomas *et al.*, 2011]. Ces études ont toutes fait l'hypothèse qu'une chimie analogue à celle se déroulant en phase liquide peut s'appliquer à la couche (quasi)-liquide. Les différents modèles développés se sont notamment focalisés sur la chimie des espèces azotées (avec en premier lieu le nitrate), dont l'importance au regard de la chimie de la neige est désormais avérée, comme cela a été présenté en introduction (voir page 3).

Parmi ces différents travaux, l'étude menée par Jacobi et Hilker [2007] a servi de base à la première partie de cette thèse, et nous en présentons maintenant un bref résumé pour introduire notre propre étude (section 2.2).

2.1.1 Présentation succincte de l'étude de Jacobi et Hilker [2007]

2.1.1.1 Photolyse de neige artificielle

L'étude de Jacobi et Hilker [2007] présente dans un premier temps des expériences de photolyse réalisées en laboratoire sur de la neige artificielle obtenue par pulvérisation dans de l'azote liquide d'une solution aqueuse de nitrate et de nitrite de sodium. Après plusieurs étapes de préparation (tamisage, mise en attente, conditionnement), cette neige artificielle a ensuite été soumise à la photolyse en l'éclairant avec une lampe à mercure pendant des durées s'étalant de quelques dizaines de minutes à quelques heures selon les expériences. À l'issue de chacune de ces expériences, l'échantillon de neige photolysée était fondu et les concentrations en nitrate et en nitrite mesurées par chromatographie ionique. Ainsi, pour une concentration initiale donnée en nitrate et en nitrite, les expériences successives menées avec différentes durées d'exposition à la lumière ont permis d'obtenir l'évolution temporelle des concentrations dans cette neige artificielle soumise à la photolyse. Quatre séries d'expériences ont ainsi été réalisées avec différentes concentrations initiales en nitrate et en nitrite, dont deux dans des gammes de concentrations typiques de la neige naturelle ($[\text{NO}_3^-] \in [1 - 10] \mu\text{M}$ et $[\text{NO}_2^-] \in [0, 1 - 1] \mu\text{M}$).

2.1.1.2 Mécanisme réactionnel

Dans un deuxième temps, Jacobi et Hilker [2007] ont cherché à reproduire les évolutions de ces concentrations en nitrate et nitrite en proposant un mécanisme réactionnel adapté à la neige. Pour cela, plusieurs hypothèses ont été faites :

- une couche quasi-liquide existe à la surface des cristaux ;
- cette couche quasi-liquide contient l'intégralité des espèces chimiques (nitrate, nitrite, sodium et tous les produits de réaction potentiels) contenues dans la neige ;
- par extension, toutes les réactions chimiques s'y déroulent ;
- un mécanisme réactionnel de phase liquide est appliqué dans le but de reproduire les évolutions constatées des concentrations.

Pour pouvoir calculer les vitesses des différentes réactions chimiques retenues, il faut nécessairement connaître la concentration des différentes espèces dans le milieu réactionnel ; or, les concentrations mesurées expérimentalement le sont sur la totalité du volume de l'échantillon, puisqu'il est fondu avant analyse. Avec l'hypothèse selon laquelle toutes les espèces chimiques se trouvent dans la couche (quasi)-liquide, il suffit alors de connaître le volume de cette couche pour convertir les concentrations mesurées en "concentrations (quasi)-liquides". Pour cela, Jacobi et Hilker [2007] ont utilisé une paramétrisation proposée par Cho *et al.* [2002] dans le cadre d'une étude sur la formation de saumures salines (comme lors de la congélation de l'eau de mer, par exemple) et donnant la fraction d'eau présente dans ces phases liquides très concentrées.

Jacobi et Hilker [2007] ont ensuite sélectionné certaines réactions chimiques connues en phase liquide (voir, par exemple, [Mack et Bolton, 1999]) pour composer un mécanisme réactionnel ; certaines constantes de vitesse inconnues (5 sur un total de 14) ont enfin été ajustées afin que le mécanisme réactionnel reproduise au mieux les résultats expérimentaux.

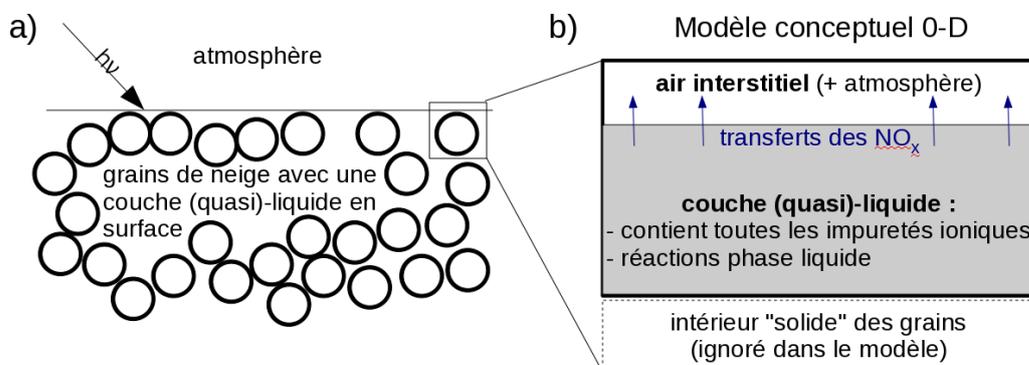


FIGURE 2.1 – Représentation conceptuelle de la neige (a) comme des sphères uniformément recouvertes par la couche (quasi)-liquide dans laquelle ont lieu toutes les réactions chimiques. Le modèle 0-D (b) ne prend en compte que cette couche (quasi)-liquide, et néglige l'intérieur "solide" des grains de neige ; les transferts vers la phase gazeuse se font à sens unique.

2.1.2 Concept et apports de notre étude

2.1.2.1 Concept du modèle réalisé

De façon simplifiée, nous considérons la neige comme une collection de grains supposés sphériques et qui seraient uniformément recouverts par la couche (quasi)-liquide. Les mêmes hypothèses que celles faites par Jacobi et Hilker [2007], ainsi que la paramétrisation utilisée pour convertir les concentrations, ont été reprises ici comme base au développement de notre propre modèle. Conceptuellement, la neige se résume donc dans ce modèle à deux boîtes représentant la couche (quasi)-liquide d'une part et l'air interstitiel d'autre part, les échanges entre ces deux milieux étant considérés dans le sens unique d'un dégazage ; ceci est représenté schématiquement sur la figure 2.1.

2.1.2.2 Apports de notre étude

L'ensemble de la démarche suivie par Jacobi et Hilker [2007] a donc été le point de départ de notre étude, dont les apports ont concerné principalement trois points :

- l'ajout de réactions convertissant le nitrite en nitrate et l'optimisation des constantes de vitesse avec ce mécanisme complété ;
- la simplification de ce mécanisme par identification de réactions négligeables (au nombre de trois) ;
- la prise en compte d'expériences de photolyse effectuées avec de la neige naturelle, qui a nécessité d'inclure dans le mécanisme réactionnel d'autres composés (H_2O_2 et HCHO) pour être en mesure de reproduire les observations par modélisation.

Nous présentons maintenant les premiers résultats au travers de la publication à laquelle ils ont donné lieu.

2.2 Texte intégral : Bock et Jacobi, J. Phys. Chem. 2010

Development of a Mechanism for Nitrate Photochemistry in Snow

Josué Bock* and Hans-Werner Jacobi*

Université Joseph Fourier — Grenoble 1 / CNRS, Laboratoire de Glaciologie et Géophysique de l'Environnement, Grenoble, 54 Rue Molière, 38402 St Martin d'Hères, France

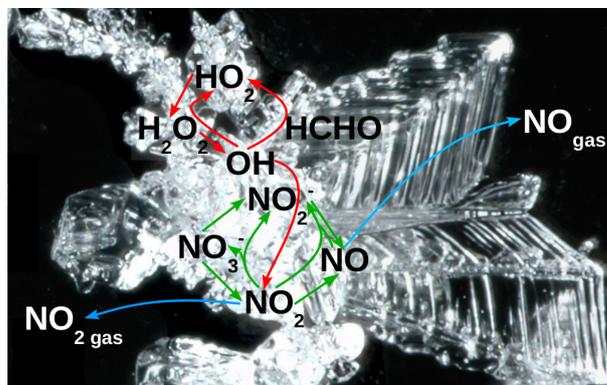
Received: September 24, 2009; Revised Manuscript Received: November 17, 2009

J. Phys. Chem. A, **2010**, *114*(4), pp 1790–1796

DOI: 10.1021/jp909205e

Publication Date (Web): January 8, 2010

Copyright © 2010 American Chemical Society



Abstract

A reaction mechanism to reproduce photochemical processes in the snow is reported. We developed a box model to represent snow chemistry. Constrained by laboratory experiments carried out with artificial snow, we deduced first a reaction mechanism for N-containing species

including 13 reactions. An optimization tool was developed to adjust systematically unknown photolysis rates of nitrate and nitrite (NO_2^-) and transfer rates of nitrogen oxides from the snow to the gas phase resulting in an optimum fit with respect to the experimental data. Further experiments with natural snow samples are presented, indicating that NO_2^- concentrations were much lower than in the artificial snow experiments. These observations were used to extend the reaction mechanism into a more general scheme including hydrogen peroxide (H_2O_2), and formaldehyde (HCHO) chemistry leading to a set of 18 reactions. The simulations indicate the importance of H_2O_2 and HCHO as either a source or sink of hydroxyl radicals in the snow photochemistry mechanism. The addition of H_2O_2 and HCHO in the mechanism allows the reproduction the observed low NO_2^- concentration.

Introduction

Various studies have shown that a variety of chemical and physical processes occur in the snow.^{1,2} A range of chemical reactions takes place in the snow and the interstitial air of the snow leading to modifications in the concentration of impurities present in the snow.¹⁻³ As snow is connected to the overlying atmosphere through the open porosity network,^{4,5} compounds present in the snowpack or in the air can interact and exchange from one place to the other through various processes such as dry deposition, sublimation, adsorption, or condensation.² Therefore, a modification of the composition of the snowpack can also impact the composition of the atmospheric boundary layer just above the snow. As snow-covered areas represent as much as about 14% of the Earth's surface, i.e. up to 40% of the land masses during the boreal winter,^{6,7} these interactions may have an impact in snow-covered regions on the regional budgets of atmospheric nitrogen oxides ($\text{NO}_x = \text{NO} + \text{NO}_2$) and oxidants since they are commonly produced in the snowpack.²

Photochemical reactions are of a special importance in snow chemistry. They involve species present both in the air and in the snow itself.² Especially, the observation of the production of

NO_x following the nitrate (NO_3^-) photolysis in the snow⁸ initiated several field, laboratory, and modeling studies^{2,3,9-14} to characterize and quantify the processes and reactions that participate in the NO_3^- and subsequent nitrite (NO_2^-) photolysis.

At present, reliable chemical modeling of snow does not exist, even if some studies have been performed in this direction. Because NO_3^- is ubiquitously present in the snow,^{13,14} the determination of a comprehensive mechanism for the NO_3^- photolysis is a first step for snow chemistry modeling. Jacobi and Hilker¹⁴ proposed such a snow chemistry mechanism including 14 reactions based on laboratory experiments with artificially produced snow and using reaction rate coefficients determined in the aqueous phase. They further proposed a simplified mechanism by comparing the rates and determining which of the 14 reactions are significant. A similar reaction mechanism for the NO_3^- photolysis in snow including 18 reactions was presented by Boxe and Saiz-Lopez.¹³ Their model also includes an atmospheric chemistry part to account for emissions from the snow pack. More recently, Anastasio and Chu¹⁵ proposed a mechanism with eight reactions for nitrogen chemistry in the snowpack at Summit, Greenland, to investigate the effect of pH on the release of HONO to the gas phase.

Here, we report the further development of a generalized mechanism for NO_3^- photochemistry in the snow. We developed a specific box model to reproduce snow chemistry. We present the results of a range of simulations concerning previous laboratory experiments using artificial snow, starting with a full mechanism combining reactions proposed by Jacobi and Hilker¹⁴ and Boxe and Saiz-Lopez.¹³ Subsequently, we propose a simplified mechanism by identifying reactions that are negligible. To test this reaction mechanism optimized with artificial snow, we performed an additional laboratory experiment using natural snow samples and applied the model to this specific experiment to further validate and refine the reaction mechanism. Because of predictable differences between the experiments and the results modeled with the mechanism taking into account only nitrogen containing compounds, we added reactions of further compounds that are always present in natural snow (especially hydrogen peroxide (H_2O_2) and formaldehyde (HCHO)) to get closer to a typical natural snow composition.

Methods

Experimental Methods

Experiments with natural snow were performed using snow samples collected on March 2, 2005 on the roof of building C of the Alfred Wegener Institute located in Bremerhaven, Germany. The samples consisted of the top 5-10 cm of fresh snow deposited in the last 12 h before sampling. In early March the air temperature was always below zero with averaged temperatures between -2 and -7 °C. The samples were collected in 1 L Schott bottles and stored in a refrigerator at ~ -20 °C until used for the experiments. The experimental setup of the photolysis experiments was identical to previously performed experiments using artificial snow samples.¹⁴ In short, snow samples were filled from the 1 L Schott bottles into cylindrical 1 cm long Teflon cells, equipped with quartz windows. The samples were radiated using a mercury-arc lamp (Oriol Instrument, Stratford, CT) with a power input of 500 W. A sequence of a 10 cm long liquid filter filled with Milli-Q water and a 10 cm long cylindrical extension was directly coupled to the output of the lamp housing condenser. The reaction cell was located inside a freezer, which was regulated to a temperature of -31 to -30 °C. Before each experiment, the filled cell was stored several hours in the freezer to ensure thermal equilibrium. Before and after each experiment, NO_3^- and NO_2^- concentrations in the melted snow samples were determined using an ion chromatography system.¹⁶ The system was always calibrated with a range of standard solutions and Milli-Q water before and after the analysis of the samples. The analytical error was $\pm 3 \times 10^{-8}$ M for NO_3^- and $\pm 4 \times 10^{-8}$ M for NO_2^- or $\pm 10\%$, whichever is larger.

Model Description

We based our model on the assumption that ions and dissolved molecules of the snow are present in a disordered surface layer. At present, the location of impurities within the snow crystals is subject to debate.² However, in the case of the artificial snow used in the experiments, it was concluded that at least a large fraction of the NO_3^- is always present in the surface layer.¹⁶ As a consequence, all chemical reactions should occur in this layer. At temperatures close to

the melting point, this is a thin layer on the surface of the ice crystals, which is commonly called quasi-liquid layer (QLL), because its properties are intermediate between a liquid and a solid.^{5,17–19} It has further been demonstrated that such a layer exists down to very low temperatures of 228–200 K.^{20,21} As its structure is poorly understood, we decided to represent the QLL as a homogeneous layer, testing if its complex properties can reasonably well be described using this simplification. We elaborated our snow chemistry model as a conceptual box model considering the QLL of the snow and the gas phase representing the snowpack interstitial air. This model was programmed in Fortran. We used aqueous phase data for the reaction rate coefficients after extrapolating the values to the temperature of the experiments if activation energies are available. Of course, applying aqueous phase data to subfreezing temperatures is possibly not appropriate. However, recent studies^{15,22–25} show continuous properties (same temperature dependence, for example) for reactions investigated in the liquid (aqueous) and solid (ice) phases, which confirm the assumption that most of the chemical reactions take place in the surface layer. We further do not attempt to calculate the pH in the QLL since this issue is still unresolved.^{24,26,27}

Initial concentrations taken as input in our model have to be concentrations in the QLL. Since concentration measurements were made on bulk samples of the snow after melting, it is necessary to calculate the volume of the QLL relative to the bulk volume to derive the QLL concentrations. As given by Cho et al.,²¹ the fraction of the QLL ($\varphi_{\text{H}_2\text{O}}$) compared to the bulk solid is a function of temperature and total solute concentration in the QLL (C_{T}^0)

$$\varphi_{\text{H}_2\text{O}}(T) = \frac{m_{\text{H}_2\text{O}}RT_{\text{f}}}{1000 \times H_{\text{f}}^0} \frac{T}{T_{\text{f}} - T} C_{\text{T}}^0 \quad (1)$$

with $m_{\text{H}_2\text{O}}$ the molecular weight of water, R the gas constant, T_{f} the water freezing temperature in K, and H_{f}^0 the melting enthalpy of water. Since we assume that all impurities are located in the QLL,¹⁴ the QLL concentration C_{T}^0 can be calculated from the bulk concentration (C_{bulk}) using this fraction of water

$$C_{\text{T}}^0 = \frac{C_{\text{bulk}}}{\varphi_{\text{H}_2\text{O}}(T)} \quad (2)$$

Equation 3 can be derived after substitution of C_T^0 in eq 1 by eq 2

$$\varphi_{\text{H}_2\text{O}}(T) = \sqrt{\frac{m_{\text{H}_2\text{O}}RT_f}{1000 \times H_f^0} \frac{T}{T_f - T}} C_{\text{bulk}} \quad (3)$$

With a given mechanism, the evolution of the concentration of each compound can be expressed using a differential equation. Depending on the mechanism used, we implemented different versions of our model with specific sets of coupled differential equations. The different sets of reactions and used rate coefficients are summarized in Table 1.

The concentrations of the considered species are simultaneously calculated using a unique time step of 10^{-2} s adjusted to give converging results in any case. Among the considered species, NO_x can be present in both the QLL and the gas phase. We assume that the air surrounding the snow during the artificial snow experiments is a “clean” NO_x -free atmosphere, so that NO_x produced in the snow will only be transferred to the gas phase and not back to the condensed phase. This assumption is also based on the fact that the solubility of NO and NO_2 in the QLL and their interaction with ice is very weak as suggested by previous studies.²

Error Calculation

For all simulations, we used an error quantification criteria based on the calculation of relative errors over each experimental point, rather than classical sum-of-square errors.²⁸ We further averaged the errors using all points of the experiments as given by eq 4

$$\varepsilon_{\text{relative}} = n^{-1} \sum_{i=1}^n \frac{|x_{i,\text{modeled}} - x_{i,\text{measured}}|}{x_{i,\text{measured}}} \quad (4)$$

with n the number of experimental measurements and x the NO_3^- and NO_2^- concentrations. When several experimental data sets are used simultaneously, we further averaged the relative errors for all data sets.

Optimization Tool

For the optimization of unknown reaction rate coefficients or concentrations, we implemented a specific tool for our model to test all combinations of reaction rate coefficients (k) or initial concentrations ($[C]_{(t=0)}$) in a given range and computed the errors between simulated concentrations and experimental data. We first set the unknown experimental reaction rate coefficients to centered values k_{cent} based on a previous study.¹⁴ Then, we performed calculations for a wide interval of values ranging from $k_{\text{cent}} \times 0.01$ to $k_{\text{cent}} \times 100$ with a grid of nine different values (one centered value plus four smaller and four larger values) for each initial rate coefficient. The grid was regularly spaced on a logarithmic scale. Thus, the ratio between consecutive values corresponds to a factor of $(100)^{1/4} \approx 3.16$. As a result, in the case of five unknown rate coefficients 9^5 simulations need to be performed to consider all possible combinations. Next, we computed the errors between simulated concentrations and experimental data for all combinations. We repeated this procedure in a second step after changing the centered values k_{cent} to the set of optimum rate coefficients k_{opt} giving the lowest errors in the first step. We refined the grid with a reduced range from $k_{\text{opt}} \times 0.1$ to $k_{\text{opt}} \times 10$. In total, five steps like this with gradually reduced ranges were necessary to get converging results with a precision in accordance with the uncertainties inherent to the experiments.

Results and Discussion

Optimized Mechanism for the Photolysis of NO_3^- in the QLL of Snow

We used as a starting point the mechanism with 14 reactions for the NO_3^- photolysis (Table 1, reactions 1–14) proposed by Jacobi and Hilker¹⁴ that we implemented in our own code. This mechanism includes the transfer of NO and NO_2 from the condensed phase (in our case, the QLL) to the gas phase (Table 1, reactions 10 and 13) and rate coefficients at -31 °C. Jacobi and Hilker¹⁴ implemented this set of reactions using a commercial software and compared the evolution of

Table 1: Reactions and Rate Coefficients Used in the Mechanism for the Photochemical Transformations in Snow¹

no.	reaction	reaction rate coefficient ^a (T=-31 °C)	reference
1	$\text{NO}_3^- (+ \text{H}^+) \xrightarrow{h\nu} \text{NO}_2 + \text{OH}$	$2.3 \times 10^{-4} \text{ s}^{-1}$	this work
2	$\text{NO}_3^- \xrightarrow{h\nu} \text{NO}_2^- + \text{O}(^3\text{P})$	$2.6 \times 10^{-5} \text{ s}^{-1}$	this work
3	$\text{NO}_3^- + \text{O}(^3\text{P}) \rightarrow \text{NO}_2^- + \text{O}_2$	$2.0 \times 10^8 \text{ M}^{-1}\text{s}^{-1}$	ref 22
4	$\text{NO}_2^- (+ \text{H}^+) \xrightarrow{h\nu} \text{NO} + \text{OH}$	$8.0 \times 10^{-4} \text{ s}^{-1}$	this work
5	$\text{NO}_2^- + \text{OH} \rightarrow \text{NO}_2 + \cdot\text{OH}$	$1.0 \times 10^{10} \text{ M}^{-1}\text{s}^{-1}$	ref 14
6	$\text{NO}_2 \xrightarrow{h\nu} \text{NO} + \text{O}(^3\text{P})$	1 s^{-1}	ref 14
7	$2\text{NO}_2 (+ \text{H}_2\text{O}) \rightarrow \text{NO}_3^- + \text{NO}_2^- + 2\text{H}^+$	$1.0 \times 10^7 \text{ M}^{-1}\text{s}^{-1}$	ref 59
8	$\text{NO}_2 + \text{NO} (+ \text{H}_2\text{O}) \rightarrow 2\text{NO}_2^- + 2\text{H}^+$	$3.0 \times 10^8 \text{ M}^{-1}\text{s}^{-1}$	ref 14
9 ^b	$\text{NO}_2 + \text{OH} \rightarrow \text{NO}_3^- + \text{H}^+$	$5.0 \times 10^9 \text{ M}^{-1}\text{s}^{-1}$	ref 14
10	$\text{NO}_2 \rightarrow \text{NO}_{2\text{gas}}$	5.5 s^{-1}	this work
11 ^b	$2\text{NO} (+ \text{O}_2) \rightarrow 2\text{NO}_2$	$360 \text{ M}^{-1}\text{s}^{-1}$	ref 14
12 ^b	$\text{NO} + \text{OH} \rightarrow \text{NO}_2^- + \text{H}^+$	$2.0 \times 10^{10} \text{ M}^{-1}\text{s}^{-1}$	ref 14
13	$\text{NO} \rightarrow \text{NO}_{\text{gas}}$	69 s^{-1}	this work
14	$\text{O}(^3\text{P}) (+ \text{O}_2) \rightarrow \text{O}_3$	$1.2 \times 10^6 \text{ s}^{-1}$	ref 14
15	$\text{NO}_2^- + \text{O}(^3\text{P}) \rightarrow \text{NO}_3^-$	$3.0 \times 10^9 \text{ M}^{-1}\text{s}^{-1}$	ref 30
16	$\text{NO}_2^- + \text{O}_3 \rightarrow \text{NO}_3^- + \text{O}_2$	$3.7 \times 10^5 \text{ M}^{-1}\text{s}^{-1}$	ref 60
17	$\text{H}_2\text{O}_2 \xrightarrow{h\nu} 2\text{OH}$	$1.18 \times 10^{-4} \text{ s}^{-1}$	ref 16,33
18	$\text{H}_2\text{O}_2 + \text{OH} \rightarrow \text{HO}_2 + \text{H}_2\text{O}$	$8.0 \times 10^6 \text{ M}^{-1}\text{s}^{-1}$	ref 61
19	$2\text{HO}_2 \rightarrow \text{H}_2\text{O}_2 + \text{O}_2$	$1.4 \times 10^5 \text{ M}^{-1}\text{s}^{-1}$	ref 62,63
20	$\text{HO}_2 + \text{OH} \rightarrow \text{H}_2\text{O} + \text{O}_2$	$1.0 \times 10^{10} \text{ M}^{-1}\text{s}^{-1}$	ref 64
21	$\text{CH}_2(\text{OH})_2 + \text{OH} \rightarrow \text{HO}_2 + \text{HCOOH} + \text{H}_2\text{O}^c$	$4.5 \times 10^8 \text{ M}^{-1}\text{s}^{-1}$	ref 65

^a Reaction rate coefficients are extrapolated to -31 °C using available activation energies obtained in the aqueous phase. This concerns reactions 7, 11, and 17–21. ^b Not included in the reduced mechanism. ^c In this reaction, we explicitly used the hydrated form of HCHO, i.e., $\text{CH}_2(\text{OH})_2$.

the concentrations of NO_3^- , NO_2^- , and NO_x predicted by the model with experimental results. These experiments (see ref 14 for details) were carried out with four batches of artificial snow with differing initial NO_3^- and NO_2^- concentrations. We confirmed that our newly programmed model delivered identical results for the four experiments compared to the commercial software used by Jacobi and Hilker¹⁴ (Figure 1). The averaged relative error using the 14 reactions for both NO_3^- and NO_2^- and for the four batches was 48%, with much larger errors for NO_2^- (72%)

1. La version publiée de cet article contient trois erreurs de typographie dans la table 1, qui ont été corrigées ici (voir page 88).

than for NO_3^- (23%).

Another set of reactions for the photolysis of NO_3^- in snow was recently proposed by Boxe and Saiz-Lopez.¹³ This set of reactions is similar to the one proposed by Jacobi and Hilker¹⁴ even if some reactions are expressed differently: e.g. paths involving nitrogen oxide dimer formation (N_2O_3 and N_2O_4) and hydrolysis are expressed as single reactions each (Table 1, reactions 7 and 8) in the Jacobi and Hilker mechanism¹⁴ while they are described by two reactions by Boxe and Saiz-Lopez.¹³ However, Boxe and Saiz-Lopez¹³ used two additional reactions (Table 1, reactions 15 and 16) both transforming NO_2^- to NO_3^- . We added these two reactions to the previous set of 14 reactions of Jacobi and Hilker¹⁴ to complement the reaction mechanism.

In their work, Jacobi and Hilker¹⁴ adjusted and optimized the experimental photolysis rates for NO_3^- and NO_2^- (Table 1: reactions 1, 2, and 4) and the transfer rates of NO and NO_2 from the QLL to the gas phase (Table 1: reactions 10 and 13) by minimizing an error function comparing the four studied experiments of artificial snow and their modeled results. Because of the two additional reactions 15 and 16 converting NO_2^- into NO_3^- , we had to search again for the best reaction rate coefficients for the photolysis and transfer reactions. We applied the above-described optimization tool to find the best values for the five unknown reaction rate coefficients 1, 2, 4, 10, and 13. Initial values for the rate coefficients were taken from Jacobi and Hilker.¹⁴ The procedure delivers an optimum set of rate coefficients from a purely mathematical point of view. It can be considered as the minimum value of the error function in a five-dimensional space related to the five determined rate coefficients. However, this absolute minimum may be related (and in fact it is) to a set of reaction rate coefficients that are unrealistic from a chemical point of view. Therefore, we added further constraints for the rate coefficients to exclude certain parts of the five-dimensional space in order to remain consistent with the results of previous studies. First, the NO_2^- photolysis rate (Table 1, reaction 4) needs to be faster than NO_3^- photolysis (Table 1, sum of photolysis rates 1 and 2), because the absorption of NO_2^- is stronger than NO_3^- over the entire wavelength range of the emission of the lamp used in the artificial snow experiments.¹⁶ Yet, both absorption spectra have similar magnitudes, so we used

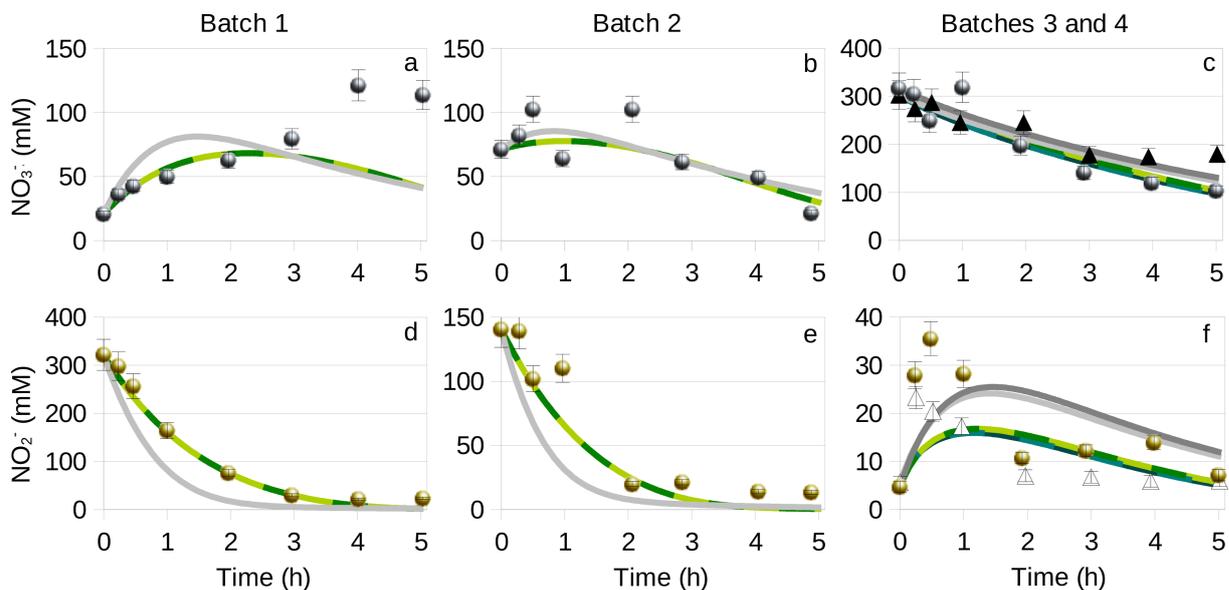


Figure 1. Comparisons of observed NO_3^- (a, b, c) and NO_2^- (d, e, f) concentrations in laboratory experiments performed with four batches of artificial snow (dots for batch 1-3 and triangles for batch 4)¹⁴ with simulated concentrations obtained with the mechanism proposed by Jacobi and Hilker¹⁴ containing 14 reactions (gray lines), with the full mechanism containing 16 reactions (green dashed lines), and the simplified mechanism containing 13 reactions (green full lines). In parts c and f, darker colors are used for batch 4. Concentrations are given for the QLL.

an upper limit to reject solutions with a NO_2^- photolysis rate larger than the NO_3^- photolysis rate by more than 2 orders of magnitude. Second, the photolysis of NO_3^- to NO_2^- (Table 1, reaction 1) was limited to less than 10 times faster than the photolysis of NO_3^- to NO_2^- (Table 1, reaction 2). Indeed, several experiments carried out both in the aqueous phase^{29,30} and in ice (frozen aqueous solution)^{22–24} suggest such a maximum ratio between the two photolysis pathways. The experimental ratios cover a range of 0.25–8.4.^{22–24,31} Due to the experimental uncertainties, we used a somewhat higher ratio of 10 for the calculations. Third, we rejected potential solutions with a discrepancy between the two transfers rates of NO and NO_2 (Table 1, reactions 10 and 13) higher than a factor of 15 as suggested by Jacobi and Hilker.¹⁴

The new optimized reaction rate coefficients are reported in Table 1, and simulated results for the four experiments are shown in Figure 1. The simulated results indicate a significantly improved agreement with the experimental data. This is mainly the case for the simulation of

the NO_2^- concentrations. Here, the averaged error between simulations and experiments was reduced from 72 to 39%. The improvement leads to the best agreement between experiment and simulation in the case of highest initial NO_2^- concentration (Figure 1d). The simulated NO_3^- concentrations are also improved after the addition of the two new reactions. The averaged error for NO_3^- decreased from 23 to 18% for all four batches.

During the optimization process, we noted that the effects of the reactions 4 and 13 are strongly anticorrelated; i.e. the error between experiments and model results stays close to the optimum fit if the rate coefficient for reaction 4 is increased and for reaction 13 is decreased. For example, a near optimum set of rate coefficients is also found with $k_4 \sim 7 \times 10^{-2} \text{ s}^{-1}$ and $k_{13} \sim 0.6 \text{ s}^{-1}$ and similar values for the three other optimized rate coefficients. This set of rate coefficients was rejected because of the very high ratio (more than 270) between the NO_2^- and NO_3^- photolysis rates.

The addition of the reactions 15 and 16 that transform NO_2^- back to NO_3^- has a strong impact on the calculated photolysis rates compared to the rates proposed by Jacobi and Hilker.¹⁴ First, the reformation of NO_3^- is counteracted by increased photolysis rates of NO_3^- . The rates for reactions 1 and 2 leading to either NO_2 or NO_2^- are increased by 130 and 30% to 2.3×10^{-4} and $2.6 \times 10^{-5} \text{ s}^{-1}$, respectively, compared to the previously proposed values.¹⁴ The ratio between the rate coefficients of reactions 1 and 2 corresponds to a value of ~ 8.8 , which is in agreement with experimentally determined ratios ranging from 0.25 to 8.4.^{22-24,31} On the other hand, the photolysis of NO_2^- (reaction 4) is reduced by almost 75% to a value of $8.0 \times 10^{-4} \text{ s}^{-1}$. Furthermore, the best agreement is found if the transfer rates for NO and NO_2 from the QLL to the gas phase (reactions 10 and 13) are increased to 69 and 5.5 s^{-1} compared to 45 and 3 s^{-1} as proposed by Jacobi and Hilker.¹⁴

In a further step, we investigated if the number of reactions needed to reproduce the experimental data for NO_3^- and NO_2^- can be reduced. We used the full set of 16 reactions (Table 1, reactions 1–16) as a starting point and searched for reactions with a negligible impact on NO_3^- and NO_2^- by deleting single reactions. Results of the reduced mechanisms were compared to the

simulated results of the full mechanism. We found that the three reactions 9, 11, and 12 (Table 1) can be deleted with insignificant changes expressed by relative differences of less than 0.01% compared to the full mechanism (Figure 1). The reactions 9 and 12 describe the oxidation of NO and NO₂ by the hydroxyl radical (OH). This indicates that even for the applied experimental setup with artificial and, thus, clean snow samples and with the high radiation intensities,¹⁴ OH concentrations remain too low to directly oxidize NO_x in the QLL. The removal of further reactions led to stronger discrepancies (more than 15%) compared to the full mechanism.

Based on the comparison between all rates as suggested by Jacobi and Hilker,¹⁴ Jacobi et al.³² proposed a simplified mechanism for the NO₃⁻ photolysis with only seven reactions. However, this simplified mechanism did not take into account NO. We implemented this simplified set of seven reactions and simulated concentration-time profiles for NO₃⁻ and NO₂⁻ in the QLL. The results of this simplified mechanism disagree strongly from the results obtained with the newly developed full and simplified mechanisms. Thus, we conclude that the comparison between transformation rates at a given time is not a correct way to infer which reaction is negligible during the photolysis. Indeed, as the different compounds evolution is given by differential equations in which reaction rate coefficients are multiplied by concentrations (in case of second-order reaction), this may considerably change the “effective rates”. As a conclusion, we propose a new simplified mechanism for the photolysis of N-containing species in snow with 13 reactions as summarized in Table 1 (reactions 1–8, 10, and 13–16).

Modeling of Natural Snow Experiments

The measured time series of NO₃⁻ and NO₂⁻ in the QLL of the irradiated natural snow samples are shown in Figure 2. Concentrations were measured in the bulk snow samples after melting. To obtain the QLL concentrations, we calculated a conversion factor of $\varphi_{\text{H}_2\text{O}} = 4.93 \times 10^{-5}$ for the QLL fraction with eq 3 taking only into account the investigated ionic species, i.e., twice the sum of initial NO₃⁻ and NO₂⁻ concentrations. Further ionic impurities present in the natural snow may change the QLL fraction, but this has not been studied. In addition, we assume that

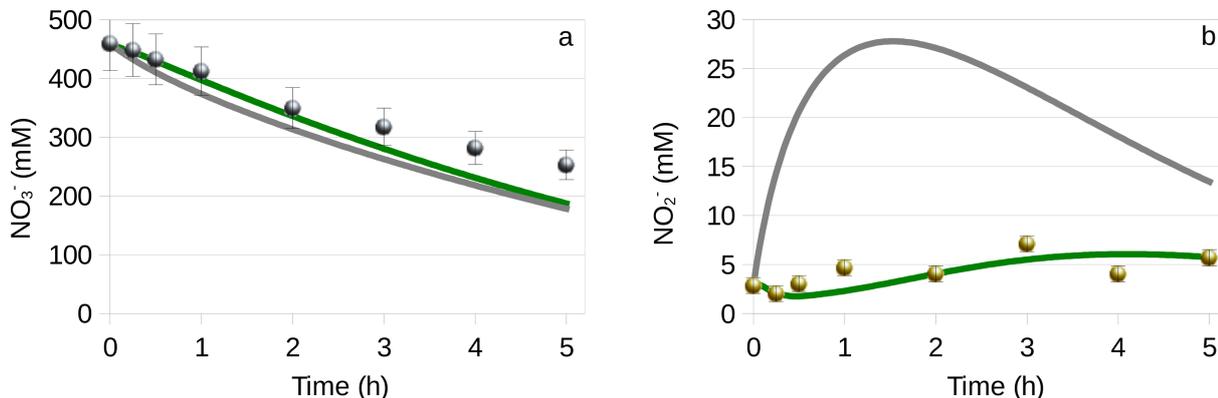


Figure 2. Comparisons of observed NO_3^- (a) and NO_2^- (b) concentrations in laboratory experiments performed with natural snow with simulated concentrations obtained with the simplified mechanism containing 13 reactions (grey lines) and with the complete mechanism containing 18 reactions describing N-chemistry plus H_2O_2 and HCHO chemistry (green lines). Concentrations are given for the QLL.

the neutral species like H_2O_2 and HCHO have a negligible impact on the QLL fraction. While the decrease of NO_3^- in the natural snow samples (Figure 2) was comparable to the decrease in the artificial snow (Figure 1), the observed NO_2^- concentrations remained much smaller in the natural snow. In the artificial samples a fast increase of NO_2^- was observed within the first 30 min to reach maximum QLL concentrations between 20 and 40 mM. In the natural snow samples, NO_2^- concentrations increased steadily during the first hours of irradiation to reach maximum values below 10 mM.

We tried to reproduce the observed NO_3^- and NO_2^- time series using the simplified mechanism for the NO_3^- photolysis in snow including 13 reactions and using the measured NO_3^- and NO_2^- concentrations in not-radiated samples as initial values. The simulated NO_3^- and NO_2^- concentrations are plotted in Figure 2. While the simulated NO_3^- concentrations agree reasonably well with the observations (relative error of 14%), the simulated NO_2^- concentrations are obviously much higher than the measured values (relative error of 416%) due to the quick initial increase as observed in the artificial snow experiments.

These major discrepancies are probably induced by the presence of several compounds in

natural snow that participate in the photochemical reactions. For example, it is well-known that HCHO and H₂O₂, which can also undergo photochemical reactions,^{2,3,16,32–34} are always present in natural snow.^{2,35–38} Thus, to reduce the disagreement between simulated and observed time series, we added two reactions involving HCHO and H₂O₂ in the QLL (Table 1, reactions 17 and 21). To complete the reaction mechanism, we also added three further reactions involving the hydroperoxyl radical (HO₂) to reproduce a realistic HO₂ chemistry (Table 1, reactions 18–20).

Since HCHO and H₂O₂ concentrations were not measured during the experiments, we aimed to reproduce the measured concentrations of NO₃⁻ and NO₂⁻ by adjusting initial HCHO and H₂O₂ concentrations to obtain the optimum fit. We used the same method as described above to find these optimum concentrations by changing the initial concentrations instead of varying the rate coefficients. We used initial QLL concentrations for HCHO and H₂O₂ of 60 and 4 mM and used the optimization tool of our model to gradually refine the values around the best couple of concentrations.

During this procedure, we noted that the simulated results are much more sensitive to the H₂O₂ initial concentration; i.e., the error increased rapidly with a small change around the optimum value, while changes in HCHO had a much smaller impact. The final optimum was obtained for QLL initial concentrations of [H₂O₂] = 254 mM and [HCHO] = 8.5 mM, i.e. bulk concentrations of [H₂O₂] = 12.5 μM (426 ppbw) and [HCHO] = 0.42 μM (13 ppbw). Simulated NO₃⁻ and NO₂⁻ concentrations using the simplified mechanism including HCHO and H₂O₂ with optimized initial concentrations are plotted in Figure 2. The calculated relative error amounts to 17% (10% and 23% for NO₃⁻ and NO₂⁻, respectively).

Regarding the output of the model, i.e., the simulated concentrations over time, results for NO₂⁻ are more sensitive than for NO₃⁻ if initial concentrations of H₂O₂ and HCHO are shifted from their optimum values. Moreover, several combinations of H₂O₂ and HCHO concentrations can be used to obtain an optimum solution for NO₃⁻ concentrations, whereas only one solution gives an optimum for both NO₃⁻ and NO₂⁻ concentrations. Therefore, NO₂⁻ is the compound that is more difficult to reproduce in our model.

Only few studies reported HCHO and H₂O₂ concentrations in snow, and most of them were carried out on polar sites. HCHO concentrations in polar snow samples usually range from 0.02 to 0.9 μM, with a mean value around 0.2 μM for surface snow.^{37,39–43} Yet, higher maximum concentrations have been observed. For instance, Largiuni et al.⁴³ found an extended range from nearly 0 to 2.33 μM in Antarctica, whereas Kawamura et al.⁴⁴ showed that HCHO could range from 0.4 to 1.8 μM in snow collected in southern California. Finally, Polkowska et al.⁴⁵ studied urban snow collected in Poland that showed much higher HCHO concentration (up to 90 μM) in deposited snow and with fresh snow concentrations around 2 μM. Thus, our optimum HCHO concentration of 0.42 μM is in good accordance with the large range found in the literature, but somewhat higher than mean fresh snow concentrations.

Observations of H₂O₂ in snow range from 0.08 to 15 μM with an average value around 3 μM.^{46–48} Furthermore, H₂O₂ concentration in fresh snow are close to concentrations in cloud-water, and gradually decrease when snow is aging.² The cloudwater-to-H₂O₂ ratio generally corresponds to a concentration lower than 100 μM, while the ratio for rainwater leads to concentrations of less than 70 μM.³⁵ Thus, our optimum values for the H₂O₂ initial concentration are in reasonable agreement with this large range, even though it is somewhat higher than the mean value like in the case for HCHO. In our mechanism H₂O₂ acts as an OH source and HCHO as an OH sink. Thus, we can regard both compounds as substitutes for all possible OH sources and sinks present in the snow sample, which can be numerous mainly considering further organic compounds.^{2,49} Therefore, the optimized H₂O₂ and HCHO concentrations represent the upper limit and probably represent the sum of all OH sources and sinks in the snow. On the other hand, substantial fractions of H₂O₂ and HCHO can also be present as solid solutions in the ice crystal.^{38,50} Therefore, taking into account both factors the calculation of the bulk concentration leads to large uncertainties.

In the QLL of the natural snow, OH radicals are produced by the photolysis of three different precursors: NO₃⁻ (reaction 1), NO₂⁻ (reaction 4), and H₂O₂ (reaction 17). The OH production rate can be calculated as the product of the photolysis rate and the concentration of the respec-

tive compound. The optimized photolysis rates, reported in Table 1, lead to a ratio between NO_2^- and H_2O_2 photolysis rates of ~ 7 , and between NO_3^- and H_2O_2 photolysis rates of ~ 2 . However, under natural conditions the ratios between the photolysis rate of NO_3^- and H_2O_2 are very different. For example, a ratio of ~ 0.05 – 0.11 has been reported for different polar locations.^{25,33,51} As a consequence, it has been concluded that the major source of OH in the QLL is H_2O_2 . Our simulation demonstrates that during the experiments presented here the photolysis of NO_3^- and H_2O_2 lead to comparable OH production rates. We suggest that the emission spectrum of the used light source with much higher intensities in the wavelength range below 280 nm compared to the solar spectrum strongly enhances the photolysis of NO_3^- compared to H_2O_2 . This is probably due to a combination of enhanced absorption³⁰ and increased quantum yields of NO_3^- at shorter wavelengths.⁵²

Conclusions

We used box model calculations to propose a simplified reaction mechanism for the photolysis of NO_3^- in snow involving 13 reactions and to optimize unknown photolysis and transfer rates. Such an optimized mechanism allowed the reproduction NO_3^- and NO_2^- concentrations observed in laboratory experiments, during which artificial snow samples containing only NO_3^- and NO_2^- were irradiated. However, the obtained simplified mechanism is not able to reproduce further observations from similar experiments using a natural snow sample.

Consequently, we added five further reactions for H_2O_2 and HCHO (which may represent further OH sources and sinks in the snow). As a result, the performed natural snow experiment is reasonably well reproduced after adjusting H_2O_2 and HCHO initial concentrations in the snow. These values are found to be in reasonable agreement with previously reported measurements in snow. However, large uncertainties remain because of the limited data set available for the calibration and validation of the model.

The newly developed reaction mechanism has been validated based on experiments with a specific natural snow sample which cannot capture the variability of natural snow. Nevertheless,

the compounds added to reproduce the natural snow experiment are ubiquitously found in any kind of snow, and their reactions can be expected to be part of a general reaction mechanism for snow. H_2O_2 and HCHO can be regarded as global OH sources and sinks in the QLL of the snow. They might be substituted or complemented by further organic compounds if information on the concentrations of such compounds is available. Applying the described method for the optimization of unknown rate coefficients can further be used to refine and adjust the reaction mechanism for different conditions regarding, e.g., snow composition and temperature.

Further validation of the mechanism for natural snow covers is necessary. This arises from the fact that the light source used in the experiments differs in its spectral properties as well as in its intensity from the solar radiation. The optimization of the mechanism indicated that information about NO_2^- concentrations is very critical to evaluate the mechanism and unknown rate coefficients. Therefore, it is recommended to perform snow photochemistry experiments including measurements of NO_2^- with a sufficient detection limit and temporal resolution. HCHO and H_2O_2 monitoring also helps to validate the reliability of any model for snow photochemistry.

The model can further be improved with a better understanding of the pH of the QLL. Due to the experimental conditions, the presented mechanism was validated only for neutral or slightly acidic snow. A relation between the pH of melted snow and the QLL would especially be needed to address specific reactions in acidic as well as alkaline snow.¹⁵ A second point to improve the accuracy of the N-chemistry modeling could be the explicit consideration of the nitrogen dimer species N_2O_3 and N_2O_4 because they can also undergo photochemical reactions.⁵³ However, the uncertainties of the current version of our model and of the experiments are too large to distinguish between the role of the photolysis of the dimers compared to the photolysis of NO_2 (reaction 6). Last, a third photolytic pathway for NO_3^- leading to ONOO^- may occur at $\lambda < 280 \text{ nm}$ ³⁰ during the laboratory experiments. The implementation of such a reaction in the mechanism would require appropriate kinetics and experimental data to test its relevance. In any case, it will have no effect for experiments performed with solar radiation or with a lamp better mimicking the solar spectrum.

Modeling isotopes of N-containing species could also provide new constraints on the reaction scheme. Indeed, recent studies provided information about the effect of snow (photo)chemistry on oxygen and nitrogen isotopes in NO_3^- in the atmosphere and in the snow.^{54–56} Finally, it is possible to implement such a validated reaction mechanism into a layered 1-D model simulating the atmosphere and the underlying snowpack^{39,57,58} to get a more realistic model for the natural snowpack. Such a 1-D model will be needed for the study of one-dimensional variations of NO_3^- and NO_2^- concentrations in the surface snow, NO_x concentrations in the interstitial air of the snow, or the comparison with fluxes of NO_x , H_2O_2 , and HCHO measured above the natural snow surface.

Acknowledgment. The authors thank Birgit Hilker (University Bremen, Germany) and Thaddäus Bluszc (Alfred Wegener Institute for Polar and Marine Research, Bremerhaven, Germany) for performing the natural snow experiments and the IC analysis. This project is supported by the French Ministry for Higher Education and Research. We thank Florent Dominé (LGGE) and Samuel Morin (CEN, Grenoble, France) for helpful comments to improve the manuscript.

References and Notes

- (1) Dominé, F.; Shepson, P. B. *Science* **2002**, 297, 1506-1510.
- (2) Grannas, A. M.; et al. *Atmos. Chem. Phys.* **2007**, 7, 4329-4373.
- (3) Jacobi, H.-W.; Bales, R. C.; Honrath, R. E.; Peterson, M. C.; Dibb, J. E.; Swanson, A. L.; Albert, M. R. *Atmos. Environ.* **2004**, 38, 1687-1697.
- (4) Colbeck, S. C. *J. Geophys. Res.* **1983**, 88, 5475-5482.
- (5) Dominé, F.; Albert, M.; Huthwelker, T.; Jacobi, H.-W.; Kokhanovsky, A. A.; Lehning, M.; Picard, G.; Simpson, W. R. *Atmos. Chem. Phys.* **2008**, 8, 171-208.
- (6) Robinson, D. A.; Dewey, K. F.; Heim, R. R. *Bull. Am. Meteorol. Soc.* **1993**, 74, 1689-1696.
- (7) Pielke, R. A.; Liston, G. E.; Chapman, W. L.; Robinson, D. A. *Clim. Dyn.* **2004**, 22, 591-595.
- (8) Honrath, R. E.; Peterson, M. C.; Guo, S.; Dibb, J. E.; Shepson, P. B.; Campbell, B. *Geophys. Res. Lett.* **1999**, 26, 695-698.
- (9) Jones, A. E.; Weller, R.; Wolff, E. W.; Jacobi, H.-W. *Geophys. Res. Lett.* **2000**, 27, 345-348.

- (10) Boxe, C. S.; Colussi, A. J.; Hoffmann, M. R.; Tan, D.; Mastromarino, J.; Case, A. T.; Sandholm, S. T.; Davis, D. D. *J. Phys. Chem. A* **2003**, 107, 11409-11413.
- (11) Boxe, C. S.; Colussi, A. J.; Hoffmann, M. R.; Murphy, J. G.; Wooldridge, P. J.; Bertram, T. H.; Cohen, R. C. *J. Phys. Chem. A* **2005**, 109, 8520-8525.
- (12) Boxe, C. S.; Colussi, A. J.; Hoffmann, M. R.; Perez, I. M.; Murphy, J. G.; Cohen, R. C. *J. Phys. Chem. A* **2006**, 110, 3578-3583.
- (13) Boxe, C. S.; Saiz-Lopez, A. *Atmos. Chem. Phys.* **2008**, 8, 4855-4864.
- (14) Jacobi, H.-W.; Hilker, B. *J. Photochem. Photobiol., A* **2007**, 185, 371-382.
- (15) Anastasio, C.; Chu, L. *Environ. Sci. Technol.* **2009**, 43, 1108-1114.
- (16) Jacobi, H.-W.; Annor, T.; Quansah, E. *J. Photochem. Photobiol., A* **2006**, 179, 330-338.
- (17) Ewing, G. E. *J. Phys. Chem. B* **2004**, 108, 15953-15961.
- (18) Dash, J. G.; Rempel, A. W.; Wettlaufer, J. S. *Rev. Mod. Phys.* **2006**, 78, 695-47.
- (19) Wettlaufer, J.; Worster, M. G. *Annu. Rev. Fluid Mech.* **2006**, 38, 427-452.
- (20) Wei, X.; Miranda, P. B.; Shen, Y. R. *Phys. Rev. Lett.* **2001**, 86, 1554.
- (21) Cho, H.; Shepson, P. B.; Barrie, L. A.; Cowin, J. P.; Zaveri, R. *J. Phys. Chem. B* **2002**, 106, 11226-11232.
- (22) Dubowski, Y.; Colussi, A. J.; Hoffmann, M. R. *J. Phys. Chem. A* **2001**, 105, 4928-4932.
- (23) Dubowski, Y.; Colussi, A. J.; Boxe, C.; Hoffmann, M. R. *J. Phys. Chem. A* **2002**, 106, 6967-6971.
- (24) Chu, L.; Anastasio, C. *J. Phys. Chem. A* **2003**, 107, 9594-9602.
- (25) Chu, L.; Anastasio, C. *Environ. Sci. Technol.* **2007**, 41, 3626-3632.
- (26) Takenaka, N.; Tanaka, M.; Okitsu, K.; Bandow, H. *J. Phys. Chem. A* **2006**, 110, 10628-10632.
- (27) Robinson, C.; Boxe, C. S.; Guzmán, M. I.; Colussi, A. J.; Hoffmann, M. R. *J. Phys. Chem. B* **2006**, 110, 7613-7616.
- (28) Willmott, C.; Matsuura, K.; Robeson, S. *Atmos. Environ.* **2009**, 43, 749-752.
- (29) Mark, G.; Korth, H.; Schuchmann, H.; von Sonntag, C. *J. Photochem. Photobiol., A* **1996**, 101, 89-103.
- (30) Mack, J.; Bolton, J. R. *J. Photochem. Photobiol., A* **1999**, 128, 1-13.
- (31) Warneck, P.; Wurzinger, C. *J. Phys. Chem.* **1988**, 92, 6278-6283.
- (32) Jacobi, H.-W.; Annor, T.; Kwakye-Awuah, B.; Hilker, B.; Quansah, E. *Physics and Chemistry of Ice*; Kuhs, W. F., Ed.; Royal Society of Chemistry: Cambridge, U.K., 2007.
- (33) Chu, L.; Anastasio, C. *J. Phys. Chem. A* **2005**, 109, 6264-6271.
- (34) Grannas, A. M.; Shepson, P. B.; Filley, T. R. *Global Biogeochem. Cycles* **2004**, 18, GB1006.
- (35) Jackson, A. V.; Hewitt, C. N. *Crit. Rev. Environ. Sci. Technol.* **1999**, 29, 175-228.
- (36) Hutterli, M. A.; McConnell, J. R.; Stewart, R. W.; Jacobi, H.-W.; Bales, R. C. *J. Geophys. Res.* **2001**, 106, 15395-15404.
- (37) Hutterli, M. A.; Bales, R. C.; McConnell, J. R.; Stewart, R. W. *Geophys. Res. Lett.* **2002**, 29, 1235.
- (38) Jacobi, H.-W.; Frey, M. M.; Hutterli, M. A.; Bales, R. C.; Schrems, O.; Cullen, N. J.; Steffen, K.; Koehler, C. *Atmos. Environ.* **2002**, 36, 2619-2628.
- (39) Hutterli, M. A.; Röthlisberger, R.; Bales, R. C. *Geophys. Res. Lett.* **1999**, 26, 1691-1694.

- (40) Hutterli, M. A.; McConnell, J. R.; Chen, G.; Bales, R. C.; Davis, D. D.; Lenschow, D. H. *Atmos. Environ.* **2004**, *38*, 5439-5450.
- (41) Houdier, S.; Perrier, S.; Defrancq, E.; Legrand, M. *Anal. Chim. Acta* **2000**, *412*, 221-233.
- (42) Perrier, S.; Houdier, S.; Dominé, F.; Cabanes, A.; Legagneux, L.; Sumner, A. L.; Shepson, P. B. *Atmos. Environ.* **2002**, *36*, 2695-2705.
- (43) Largiuni, O.; Udisti, R.; Becagli, S.; Traversi, R.; Maggi, V.; Bolzacchini, E.; Casati, P.; Uglietti, C.; Borghi, S. *Atmos. Environ.* **2003**, *37*, 3849-3860.
- (44) Kawamura, K.; Steinberg, S.; Kaplan, I. *Atmos. Environ.* **1996**, *30*, 1035-1052.
- (45) Polkowska, Ż.; Skarżyńska, K.; Górecki, T.; Namieśnik, J. *J. Atmos. Chem.* **2006**, *53*, 211-236.
- (46) Gunz, D.; Hoffmann, M. *Atmos. Environ., Part A* **1990**, *24*, 1673-1684.
- (47) Lin, J.; Arakawa, H.; Yamada, M. *Anal. Chim. Acta* **1998**, *371*, 171-176.
- (48) Ma, Q.; Ma, H.; Wang, Z.; Su, M.; Xiao, H.; Liang, S. *Talanta* **2001**, *53*, 983-990.
- (49) Anastasio, C.; Robles, T. *J. Geophys. Res.* **2007**, *112*, D24304.
- (50) Perrier, S.; Sassin, P.; Dominé, F. *Can. J. Phys.* **2003**, *81*, 319-324.
- (51) King, M.; France, J.; Fisher, F.; Beine, H. *J. Photochem. Photobiol., A* **2005**, *176*, 39-49.
- (52) Goldstein, S.; Rabani, J. *J. Am. Chem. Soc.* **2007**, *129*, 10597-10601.
- (53) Hellebust, S.; Roddis, T.; Sodeau, J. R. *J. Phys. Chem. A* **2007**, *111*, 1167-1171.
- (54) Morin, S.; Savarino, J.; Frey, M. M.; Yan, N.; Bekki, S.; Bottenheim, J. W.; Martins, J. M. F. *Science* **2008**, *322*, 730-732.
- (55) Morin, S.; Savarino, J.; Frey, M. M.; Dominé, F.; Jacobi, H.-W.; Kaleschke, L.; Martins, J. M. F. *J. Geophys. Res.* **2009**, *114*, D05303.
- (56) Frey, M. M.; Savarino, J.; Morin, S.; Erbland, J.; Martins, J. M. F. *Atmos. Chem. Phys. Discuss.* **2009**, *9*, 12559-12596.
- (57) McConnell, J. R.; Bales, R. C.; Winterle, J. R.; Kuhns, H.; Stearns, C. R. *J. Geophys. Res.* **1997**, *102*, 26809-26818.
- (58) Liao, W.; Tan, D. *Atmos. Chem. Phys.* **2008**, *8*, 7087-7099.
- (59) Cheung, J. L.; Li, Y. Q.; Boniface, J.; Shi, Q.; Davidovits, P.; Worsnop, D. R.; Jayne, J. T.; Kolb, C. E. *J. Phys. Chem. A* **2000**, *104*, 2655-2662.
- (60) Hoigné, J.; Bader, H.; Haag, W.; Staehelin, J. *Water Res.* **1985**, *19*, 993-1004.
- (61) Christensen, H.; Sehested, K.; Corfitzen, H. *J. Phys. Chem.* **1982**, *86*, 1588-1590.
- (62) Bielski, B.; Cabelli, D.; Arudi, R.; Ross, A. *J. Phys. Chem. Ref. Data* **1985**, *14*, 1041-1100.
- (63) Christensen, H.; Sehested, K. *J. Phys. Chem.* **1988**, *92*, 3007-3011.
- (64) Elliot, A. J.; Buxton, G. V. *J. Chem. Soc., Faraday Trans.* **1992**, *88*, 2465-2470.
- (65) Herrmann, H.; Ervens, B.; Jacobi, H.-W.; Wolke, R.; Nowacki, P.; Zellner, R. *J. Atmos. Chem.* **2000**, *36*, 231-284.

JP909205E

2.3 Erreur de paramétrisation et erratum

2.3.1 Préambule

Dans les mois qui ont suivi cette publication, nous avons poursuivi le développement de ce modèle pour s'orienter vers une description plus réaliste des phénomènes mis en jeu : par exemple, avec la prise en compte d'échanges réversibles entre l'air et la couche (quasi)-liquide, et non plus à sens unique comme c'était le cas (réactions 10 et 13 du mécanisme réactionnel proposé). Des adaptations nécessaires à la modélisation en conditions réelles (comme l'implémentation de paramètres variables tels que la température ou le flux lumineux) ont été réalisées, afin notamment d'utiliser ce modèle pour essayer de reproduire les données obtenues lors de la campagne polaire OASIS à laquelle nous avons participé (cf. annexe B.1).

Conjointement à ces développements, nous avons cherché à apporter de nouvelles contraintes sur la paramétrisation de la couche (quasi)-liquide ; ce faisant, nous avons découvert une erreur importante dans l'interprétation faite de la paramétrisation utilisée jusqu'alors, et issue des travaux de Cho *et al.* [2002] : ainsi, l'équation (1) de l'article (voir p. 64) correspond bien à celle donnée par Cho *et al.* [2002], mais le dernier terme, C_T^0 , a été interprété à tort comme la concentration dans la couche (quasi)-liquide, alors qu'il représente la concentration mesurée sur la totalité du volume de l'échantillon. Par conséquent, l'équation (3) de l'article (voir p. 65) est erronée, la fraction d'eau en solution $\varphi_{\text{H}_2\text{O}}$ s'obtenant donc en fait directement à partir de l'équation (1) de l'article.

Cette erreur d'interprétation provient de la publication de Jacobi et Hilker [2007] sur laquelle s'appuyait le modèle développé ici ; notons qu'elle a également été reprise dans une étude publiée entre temps [Boxe et Saiz-Lopez, 2008].

La correction de cette erreur change considérablement les résultats obtenus, car la fraction d'eau constituant la couche (quasi)-liquide, une fois recalculée, est 30 à 40 fois plus faible qu'auparavant, ce qui aboutit donc à des concentrations 30 à 40 fois plus élevées dans la couche (quasi)-liquide, atteignant des valeurs plusieurs fois molaire. Dans un erratum publié récemment

et présenté dans la partie qui suit, le concept général d'une couche (quasi)-liquide à laquelle s'applique un mécanisme réactionnel adapté de la chimie en phase liquide a néanmoins été conservé, bien que des interrogations importantes se soient faites jour sur sa validité; seule l'hypothèse selon laquelle toutes les espèces chimiques se trouveraient dans la couche (quasi)-liquide a été modifiée, en choisissant de limiter les concentrations en nitrate ou en nitrite aux solubilités maximales d'eutectique (dont les températures respectives, de $\sim -17,6$ °C pour NaNO_3 et ~ -20 °C pour NaNO_2 [Marion, 2002], sont supérieures à la température des expériences de photolyse utilisées, de ~ -31 °C). Cette démarche semble toutefois discutable, car en limitant ainsi les concentrations, cela aboutit à une double incohérence par rapport aux conclusions données par Cho *et al.* [2002] et aux relations qu'ils ont suggéré entre la concentration, la température et les fractions d'eau ou de solutés présentes en saumures; une analyse critique approfondie en sera faite dans le chapitre suivant.

2.3.2 Texte intégral

Correction to “Development of a Mechanism for Nitrate Photochemistry in Snow”

Hans-Werner Jacobi*

J. Phys. Chem. A, **2010**, *114*, 1790–1796. DOI: 10.1021/jp909205e

J. Phys. Chem. A, **2011**, *115*(51), pp 14717–14719

DOI: 10.1021/jp209750d

Publication Date (Web): November 3, 2011 (Addition/Correction)

Copyright © 2011 American Chemical Society

We have discovered an error in the calculation of the volume fraction of the QLL. This error resulted from a misinterpretation of eq 1 from Cho et al.¹ used to calculate the fraction of the QLL $\varphi_{\text{H}_2\text{O}}(T)$ compared to the bulk solid

$$\varphi_{\text{H}_2\text{O}}(T) = \frac{m_{\text{H}_2\text{O}}RT_{\text{f}}}{1000 \cdot H_{\text{f}}^0} \frac{T}{T_{\text{f}} - T} C_{\text{T}}^0 \quad (1)$$

with $m_{\text{H}_2\text{O}}$ the molecular weight of water, R the gas constant, T_{f} the water freezing temperature in K, and H_{f}^0 the melting enthalpy of water. According to Cho et al.¹ the last term C_{T}^0 represents the total bulk solute concentration, and not the total solute concentration in the QLL as stated in the original paper. Therefore, instead of the derived eq 3 of the original paper, eq 1 must be applied to calculate the QLL fraction depending on solute concentration and temperature. This fraction is then used to transform bulk into QLL concentrations and vice versa. Table 1 shows a summary of the corrected QLL fractions calculated with eq 1 and derived NO_3^- and NO_2^- concentrations for all experiments.

However, it must be noted that the derived concentrations of NO_2^- in batches 1 and 2 and NO_3^- in batches 3 and 4 and in the natural snow are higher than their solubility in water. According to Seidell² mixtures of water and NaNO_3 and NaNO_2 , show concentrations of 6 and 5.3 M,

Table 1. Summary of the Liquid Fraction $\varphi_{\text{H}_2\text{O}}(\text{T})$ Calculated According to Eq 1 and Derived NO_3^- and NO_2^- Concentrations in the QLL for the Experiments with Artificial and Natural Snow^a

	batch 1	batch 2	batch 3	batch 4	natural snow
$\varphi_{\text{H}_2\text{O}}(\text{T})$	1.32×10^{-6}	5.23×10^{-7}	1.17×10^{-6}	1.08×10^{-6}	2.41×10^{-6}
$[\text{NO}_3^-]_{\text{bulk}}, 10^{-6} \text{ M}$	0.76	1.66	10.8	9.97	22.6
$[\text{NO}_3^-]_{\text{derived}}, \text{ M}$	0.57	3.17	<i>9.30</i>	<i>9.27</i>	<i>9.38</i>
$[\text{NO}_3^-]_{\text{QLL}}, \text{ M}$	0.57	3.17	5.9	5.9	6.0
$[\text{NO}_2^-]_{\text{bulk}}, 10^{-6} \text{ M}$	11.8	3.28	0.16	0.18	0.14
$[\text{NO}_2^-]_{\text{derived}}, \text{ M}$	<i>8.87</i>	<i>6.27</i>	0.14	0.17	0.057
$[\text{NO}_2^-]_{\text{QLL}}, \text{ M}$	5.2	4.7	0.14	0.17	0.057

^a Concentrations in italic type were reduced according to concentrations at the eutectic points (see text).

respectively, at their eutectic points observed at temperatures of approximately -18 and -20 °C. We used the concentrations at the eutectic points to impose upper limits on the initial NO_3^- and NO_2^- concentrations in the liquid fraction. We further reduced the initial concentrations taking into account the presence of either NO_2^- or NO_3^- . On the basis of measured solubilities of NaNO_3 and NaNO_2 in ternary mixtures with water,² maximum solubilities were further reduced by $0.2[\text{NO}_3^-]$ in the case of NO_2^- for batches 1 and 2 and by $0.5[\text{NO}_2^-]$ in the case of NO_3^- for batches 3 and 4 and the natural snow experiment. Table 1 shows the estimated initial NO_3^- and NO_2^- concentrations used for further calculations. It is assumed that the non-QLL fractions were precipitated in the form of either NaNO_3 or NaNO_2 and that they did not participate in the photochemical reactions.

The optimization procedure to obtain the best fit for the unknown reaction and transfer rate coefficients k_1 , k_2 , k_4 , k_{10} , and k_{13} as described in the original paper depends on the QLL concentrations. Therefore, the entire optimization procedure was repeated, delivering new numbers for the rate coefficients. The same procedure and restrictions were applied as described in the original paper. The newly derived coefficients are summarized in Table 2. Figure 1 in the original paper is replaced by Figure 1 here, showing an updated comparison of observed and simulated NO_3^- and NO_2^- concentration in the QLL using the corrected liquid fractions and the newly optimized reaction rate coefficients summarized in Table 2. The figure shows that the

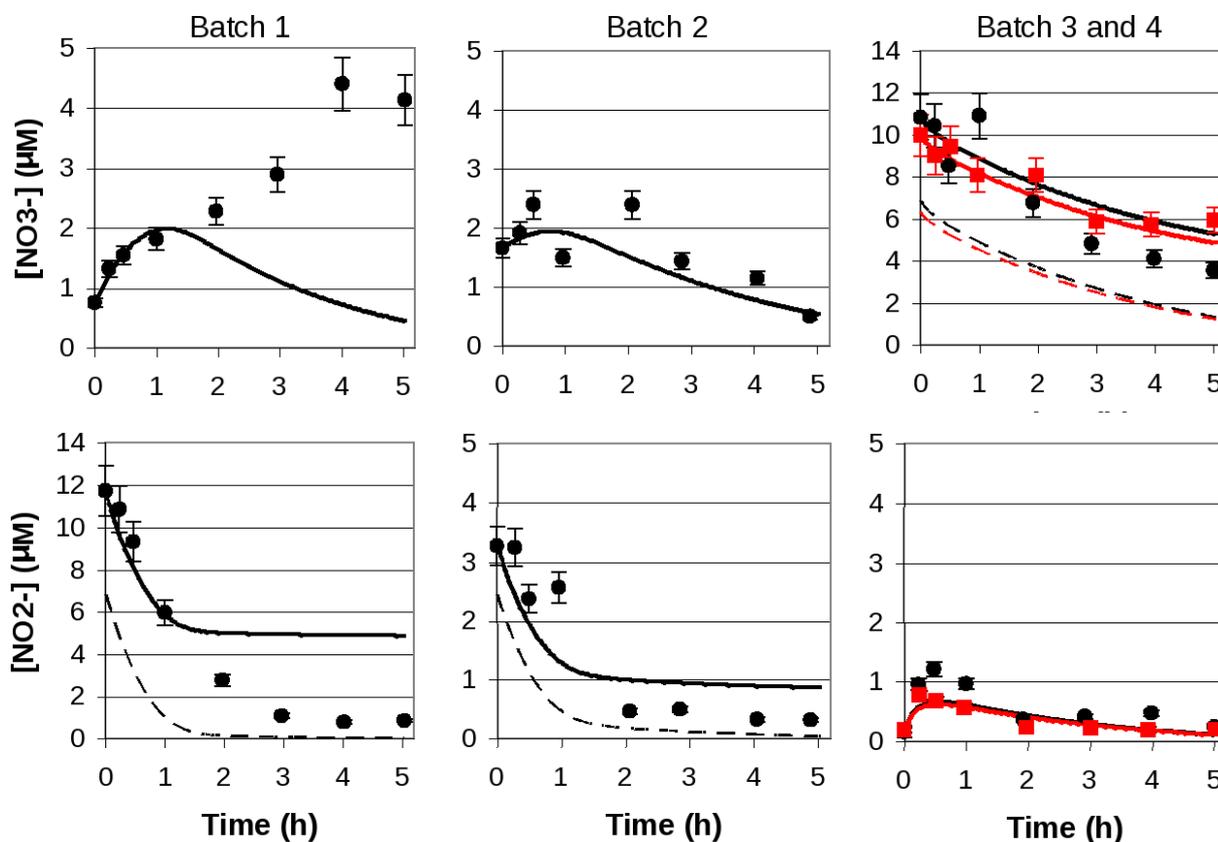


Figure 1. Comparisons of observed NO_3^- (top row) and NO_2^- (bottom row) concentrations in laboratory experiments performed with four batches of artificial snow (black dots for batch 1-3 and red squares for batch 4) with the simulations using the full chemical mechanism containing 16 reactions (solid lines in black for batches 1-3 and in red for batch 4). In the cases with fixed solid fractions of NO_2^- (batches 1 and 2) and NO_3^- (batches 3 and 4), the concentrations in the liquid fraction are shown by dashed lines. Concentrations are given for the bulk concentrations

Table 2. Summary of the Calculated Rate Coefficients for the Reactions 1, 2, 4, 10, and 13 after Optimization with the Corrected QLL Concentrations

k_1	$1.3 \times 10^{-5} \text{ s}^{-1}$
k_2	$1.3 \times 10^{-4} \text{ s}^{-1}$
k_4	$1.5 \times 10^{-3} \text{ s}^{-1}$
k_{10}	41 s^{-1}
k_{13}	410 s^{-1}

proposed mechanism is still able to reproduce the overall behavior of NO_3^- and NO_2^- in the snow and the observed concentration–time profiles. The overall errors between observed and simulated concentrations correspond to 24% for nitrate and 92% for nitrite resulting in an average error of 58%.

Apparently, the new procedure splitting the NO_3^- and NO_2^- into a portion in the QLL taking part in the reactions and in a solid portion not participating in the reactions introduces additional uncertainty for the optimization procedure. This is expressed by the obtained rate coefficients, which are significantly different from the results in the original manuscript. To address this point, we performed further sensitivity tests to give more information on the reliability of the obtained rates. For example, we tested by how much the different rate constants can be varied to increase the overall error from 58 to 59%. Such a small change of the overall error allows the variation of the rate constants k_2 , k_4 , k_{10} , and k_{13} by $\pm 30 - 40\%$. A similar increase in the average error is only reached if the rate constant k_1 is changed by a factor of 7. Therefore, the obtained rate constant for k_1 is much less reliable than the other rate constants. In contrast, the overall error increases quickly with a change in the size of the solidified fraction. A small increase of 2% of the size of the non-QLL reservoir augments the overall error to 59%, whereas a reduction in the solid fraction always reduces the overall error. Part of this behavior is due to the method of the error calculation, which corresponds to average relative error based on the observed values. For example, nitrite concentrations in batch 1 decrease to small values in the experiments. The introduced reservoir in batch 1 always leads to higher NO_2^- concentrations in the simulations at $t > 2$ h, which in turn correspond to very high relative errors. As a result, reducing the size of the reservoir always leads to a decrease in the calculated relative errors. We further addressed the question of the impact of the reservoir by performing additional optimizations under different conditions for the reservoir. This concerned optimizations either without or with larger fixed reservoirs and a further optimization with a flexible reservoir, where NO_3^- and NO_2^- can be transferred from the solid state back into the QLL according to the upper limit of the solubility. All optimizations including a reservoir resulted in rate constants within

the range presented above, whereas the optimization without a reservoir yielded rate constants similar to the original manuscript with the exception of the rate constant k_4 that increased significantly in this case. Nevertheless, in all cases the observed concentration–time profiles were reasonably well reproduced by the simulated results, indicating that the assumption of a chemical mechanism in the snow similar to the mechanism in the aqueous phase seems to be quite robust. In fact, further recent experimental studies concerning the photochemistry of 2-nitrobenzaldehyde,³ the reactive uptake of ozone and the formation of reactive bromine,⁴ and Norrish type I reactions of dibenzyl ketones⁵ support this general hypothesis. Furthermore, Thomas et al.⁶ presented recently a snow chemistry module coupled to a 1-D atmospheric chemistry model. For the chemical mechanism they used the full aqueous phase mechanism normally used for the description of chemical processes in the aqueous phase and in aerosols. They found good agreement between observations of NO_x and reactive bromine on top of the Greenland ice sheet and the results of their coupled model.⁶

The effect of simplifying the mechanism as proposed in the original paper was verified by deleting reactions 9, 11, and 12. The maximum difference for the simulated NO_3^- and NO_2^- concentrations between the full and the simplified mechanism always remains below 0.5% except for NO_2^- in batch 2, where the difference increased to 1.5%. Because the liquid fraction and the new rate coefficients also influence the calculated initial H_2O_2 and HCHO concentrations for the natural snow experiment, the optimization procedure for this case was also repeated. The corrected QLL concentrations are $[\text{H}_2\text{O}_2]_{\text{QLL}} = 11.6 \text{ M}$ and $[\text{HCHO}]_{\text{QLL}} = 0.225 \text{ mM}$ corresponding to $28.3 \mu\text{M}$ (963 ppbw) and $5.4 \times 10^{-10} \text{ M}$ (0.016 ppbw) in the bulk snow. Like discussed in the original manuscript, the simulations are much less sensitive to the HCHO than to the H_2O_2 concentrations. Figure 2 of the original manuscript is replaced by the new Figure 2, showing a comparison of the simulated NO_3^- and NO_2^- concentrations with and without H_2O_2 and HCHO with the above-mentioned initial concentrations. With these corrected values, discrepancies between measured and modeled nitrate and nitrite concentrations in the natural snow experiment amount to 9% and 39%, respectively. In the case of NO_2^- the error is higher

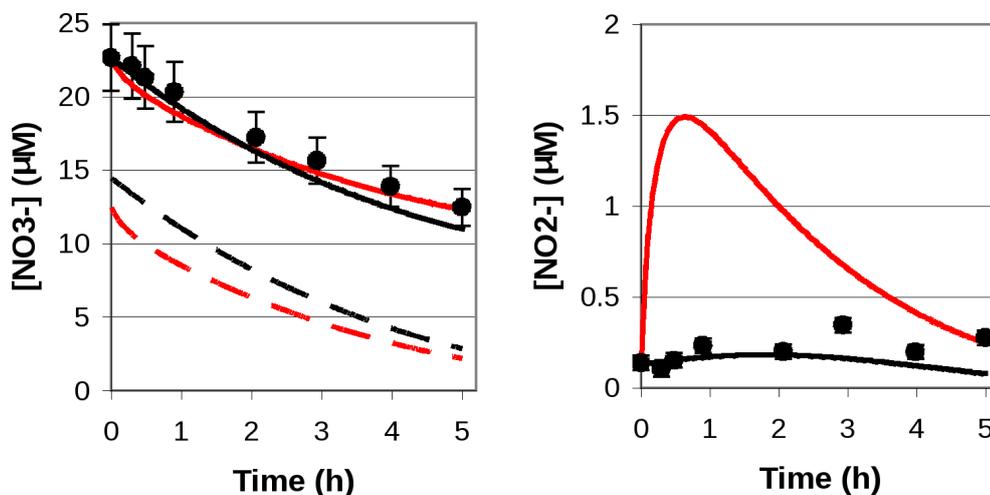


Figure 2. Comparisons of observed NO_3^- (left) and NO_2^- (right) concentrations in laboratory experiments performed with natural snow with simulated concentrations obtained with the simplified mechanism containing 13 reactions (red lines) and with the complete mechanism containing 18 reactions describing N-chemistry plus H_2O_2 and HCHO chemistry (black lines). The NO_3^- concentrations in the liquid fraction are shown by dashed lines. Concentrations are given for the bulk concentrations.

than in the original paper. The calculated initial concentrations are still consistent with the usual range of concentrations measured in the snow as discussed in the original manuscript.

In summary, similar to conclusions in the original manuscript, the used hypotheses and assumptions to represent the reactive fraction in the snow remain very uncertain. Although this is a critical issue for a better understanding of chemical processes in the snow or ice at temperatures close to the melting point, available information on the size and the properties of the liquid fraction remains very limited and a question of debate (see, for example, refs 7 and 8 and references therein). Our results here demonstrate that under a wide variety of the properties (e.g., volume of the liquid fraction, fractionation between solid and liquid, transfer from the solid to the liquid fraction) the overall behavior of NO_3^- and NO_2^- can be captured using an aqueous phase mechanism. However, a precise determination of rate constants specific for conditions in snow and ice is not possible on the basis of the presented experiments. Therefore, further improved experiments under defined conditions (e.g., better constrained photolysis rates)

would be highly desirable. Moreover, experiments using advanced techniques like cavity ring-down spectroscopy, chemiluminescence, and chemical ionization mass spectrometry to detect photochemical products in the gas phase as used by Abida et al.⁹ and Abida and Osthoff¹⁰ may help to refine chemical mechanisms in snow and ice.

Finally, Table 1 of the original paper contains three typing errors. Reaction 14 should read $O(^3P)(+O_2) \rightarrow O_3$ with a rate constant of $1.2 \times 10^6 \text{ s}^{-1}$. Reaction 15 should read $NO_2^- + O(^3P) \rightarrow NO_3^-$.

References

- (1) Cho, H.; Shepson, P. B.; Barrie, L. A.; Cowin, J. P.; Zaveri, R. *J. Phys. Chem. B* **2002**, *106*, 11226–11232.
- (2) Seidell, A. *Solubilities of Inorganic and Metal Organic Compounds*, 3rd ed.; D. van Nostrand Co.: New York, 1940; Vol. 1.
- (3) Galbavy, E. S.; Ram, K.; Anastasio, C. *J. Photochem. Photobiol. A Chem.* **2010**, *209*, 186–192.
- (4) Oldridge, N. W.; Abbatt, J. P. D. *J. Phys. Chem. A* **2011**, *115*, 2590–2598.
- (5) Kurková, R.; Ray, D.; Nachtigallová, D.; Klán, P. *Environ. Sci. Technol.* **2011**, *45*, 3430–3436.
- (6) Thomas, J. L.; Stutz, J.; Lefer, B.; Huey, L. G.; Toyota, K.; Dibb, J. E.; von Glasow, R. *Atmos. Chem. Phys.* **2011**, *11*, 4899–4914.
- (7) Domine, F.; Albert, M.; Huthwelker, T.; Jacobi, H.-W.; Kokhanovsky, A. A.; Lehning, M.; Picard, G.; Simpson, W. R. *Atmos. Chem. Phys.* **2008**, *8*, 171–208.
- (8) Kuo, M. H.; Moussa, S. G.; McNeill, V. F. *Atmos. Chem. Phys.* **2011**, *11*, 9971–9982.
- (9) Abida, O.; Mielke, L. H.; Osthoff, H. D. *Chem. Phys. Lett.* **2011**, *511*, 187–192.
- (10) Abida, O.; Osthoff, H. D. *Geophys. Res. Lett.* **2011**, *38*, L16808, doi: 10.1029/2011GL048517.

Note added after ASAP publication

This paper was published on November 3, 2011. Josué Bock, an author of the original paper, was erroneously included as an author of the Correction. The Correction is the work of Hans-Werner Jacobi only, and its scientific content has not been approved by Josué Bock. The revised version was published on December 5, 2011.

Chapitre 3

Analyse critique et discussion

L'objectif initial de cette thèse consistait à développer un mécanisme réactionnel capable de reproduire la photochimie se déroulant dans un manteau neigeux. La première étape de ce développement, présentée au chapitre précédent, a concerné le nitrate car il figure au premier plan des espèces réactives de la neige. La démarche employée consistait avant tout à supposer que la chimie de la neige (du moins celle des expériences considérées) peut être reproduite avec la seule prise en compte d'une couche (quasi)-liquide en surface des grains, dans laquelle se dérouleraient des réactions chimiques identiques à celles connues en phase liquide. Le modèle développé reposait donc sur un certain nombre d'hypothèses, qui trouvaient leur justification *in fine* dans la capacité à reproduire correctement les observations. Néanmoins, la découverte *a posteriori* d'une erreur portant sur une paramétrisation clé du modèle développé (voir p. 80) a amené à reconsidérer la validité de ces différentes hypothèses, et certaines incohérences sont alors apparues.

Ce chapitre propose une analyse critique de l'ensemble de la démarche employée et des résultats obtenus au chapitre précédent. Une discussion sur les capacités actuelles à modéliser la photochimie de la neige est introduite, et une nouvelle approche, susceptible d'être explorée au cours de cette thèse, est présentée.

3.1 Analyse critique et limitations de l'approche utilisée

Le mécanisme réactionnel développé dans la première partie de cette thèse dépend en premier lieu de la paramétrisation du volume de la couche (quasi)-liquide, et l'erreur commise dans l'interprétation d'un des termes de l'équation utilisée (voir p. 80) a impliqué de sérieusement reconsidérer l'ensemble des hypothèses intervenant dans cette approche. L'étude de Cho *et al.* [2002] est au cœur de ces hypothèses, et a été invoquée à la fois pour justifier l'existence d'une phase (quasi)-liquide et pour paramétrer son "volume"¹.

Dans une première partie, cette étude sera détaillée afin de bien montrer quelles sont réellement ses conclusions, et cela amènera à montrer les incohérences contenues dans l'erratum publié. Par ailleurs, il est apparu que la paramétrisation donnée par Cho *et al.* [2002] n'était plus compatible, une fois l'erreur corrigée, avec la représentation supposée d'une couche uniformément présente à la surface des grains de neige.

Dans une seconde partie, nous verrons qu'au-delà de la remise en cause de cette paramétrisation, le modèle développé disposait de trop de paramètres ajustables au regard des contraintes limitées imposées par les données expérimentales.

3.1.1 Incohérences et erreurs liées à la paramétrisation utilisée de la couche (quasi)-liquide

3.1.1.1 Présentation de l'étude de Cho *et al.* [2002]

L'étude menée par Cho *et al.* [2002] a été souvent citée pour justifier de l'existence d'une couche quasi-liquide (ou (quasi)-liquide), et la formulation qui a été donnée de la fraction d'eau présente sous forme liquide a également été utilisée dans plusieurs études pour paramétrer le volume de cette couche [Jacobi et Hilker, 2007; Boxe et Saiz-Lopez, 2008; Bock et Jacobi, 2010; Wren et Donaldson, 2011]. Il apparaît nécessaire de revenir sur cette étude pour bien expliquer ses conclusions et les hypothèses sous-jacentes, qui sont réellement délicates à interpréter et

1. Plus exactement, Cho *et al.* [2002] proposent une équation donnant la fraction *molaire* (ou *massique*) d'eau, mais qui a souvent été assimilée à une fraction volumique; voir note 6.

doivent être attentivement considérées.

Méthodologie et observations Dans leur étude, Cho *et al.* [2002] ont utilisé une technique de spectrométrie de résonance magnétique nucléaire (RMN) de l'hydrogène et du sodium, pour investiguer la composition de saumures (i.e. de phases liquides concentrées), formées lors de la congélation de solutions de NaCl ou d'eau de mer. Pour cela, des solutions de NaCl à des concentrations de $1, 1 \times 10^{-3}$, $1, 04 \times 10^{-2}$ et 0,5 M, ainsi qu'un échantillon d'eau de mer ont été rapidement (en ~ 15 min) refroidis à 228 K (sachant que la température d'eutectique de NaCl est de ~ 252 K). Les échantillons ont ensuite été progressivement réchauffés par des paliers de température compris entre 4 et 10 °C environ, et les spectres RMN ont été réalisés à chacun de ces paliers.

Les pics caractéristiques de l'hydrogène ou du sodium ont des intensités maximales lorsque les spectres sont réalisés sur des solutions entièrement liquides (ces spectres de référence ont été réalisés à température d'environ 295 K). En normalisant les intégrales des pics obtenus pour les échantillons gelés par ces intensités de référence, Cho *et al.* [2002] ont alors déduit les fractions d'eau et de NaCl présentes sous forme de saumure dans les échantillons congelés (voir figure 3.1). Ils observent ainsi que même à des températures nettement inférieures à la température d'eutectique (plus de 20 K en dessous), des fractions non négligeables de sodium et d'eau sont dans un état liquide, et que ces fractions dépendent à la fois de la température et des concentrations initiales utilisées.

Interprétation qualitative des résultats Ces observations montrant l'existence d'une saumure liquide à une température inférieure à la température d'eutectique, vont donc à l'encontre du diagramme de phase de NaCl. Comme l'ont discuté Cho *et al.* [2002], deux explications peuvent être avancées :

- soit il s'agit d'un état métastable (surfusion) ;
- soit la thermodynamique sous-jacente au diagramme de phase est trop simplifiée par rapport aux expériences, et oublie certaines spécificités du problème.

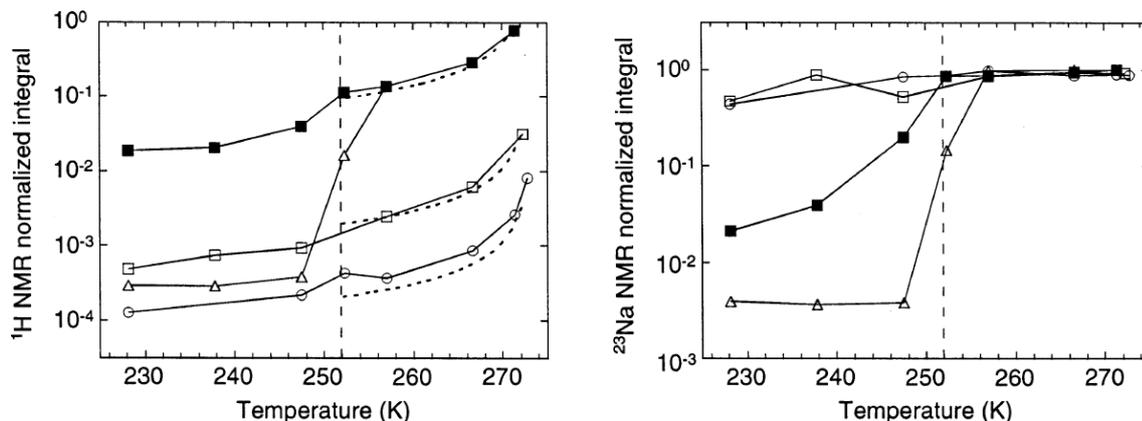


FIGURE 3.1 – Intégrales des spectres RMN de ^1H (à gauche) et ^{23}Na (à droite) normalisées par les intégrales mesurées à 294,9 K, correspondant aux fractions détectées en phase liquide. Trois concentrations en NaCl sont représentées : 0,0011 M (cercles), 0,0104 M (carrés blancs) et 0,500 M (triangles). Les valeurs correspondant à l'échantillon d'eau de mer sont représentées par les carrés noirs. La température d'eutectique est indiquée par les barres verticales tiretées. Les courbes pointillées représentent les fractions d'eau liquide calculées par l'abaissement du point de fusion (voir page 96). Réimprimé avec la permission de Cho *et al.* [2002]. Copyright 2002 American Chemical Society.

Hypothèse d'un état métastable Un état métastable de surfusion peut exister lors de la congélation de solutions, du fait de l'existence de barrières énergétiques à la nucléation des phases solides (glace et/ou $\text{NaCl}\cdot 2\text{H}_2\text{O}$), et cela a déjà été observé expérimentalement (voir par exemple l'étude par calorimétrie différentielle à balayage menée par Koop *et al.* [2000], et la figure 3.2 qui en est adaptée). A contrario, il n'existe pas de barrière énergétique lors de la fusion, et les transitions de phase observées lorsque des mélanges initialement portés à très basse température sont réchauffés ont toujours lieu aux températures indiquées par le diagramme d'équilibre thermodynamique (voir figure 3.2).

L'identification des saumures observées à un état métastable a été discuté par Cho *et al.* [2002], et ils ont rejeté cette hypothèse pour deux raisons :

- d'une part, ils indiquent que les solutions surfondues ne sont pas observées à des températures aussi basses que leurs saumures ; cette justification semble cependant discutable, car des solutions surfondues sont observées jusqu'à des températures voisines de celles

- atteintes par Cho *et al.* [2002], d'environ 228 K (voir figure 3.2) ;
- d'autre part, Cho *et al.* [2002] observent une augmentation progressive des fractions d'eau et de sodium sous forme de saumures à mesure que la température s'élève sous la température d'eutectique (voir fig.3.1) : ceci ne correspond ni aux observations de Koop *et al.* [2000] (dans les expériences procédant par réchauffement, la transition $\text{NaCl}\cdot 2\text{H}_2\text{O}$ / glace se produit brutalement, à la température d'eutectique), ni au comportement attendu d'un liquide présent dans un état métastable (dont la composition devrait rester inchangée en fonction de la température) ; cet argument semble pertinent, et dès lors, il paraît très peu probable que les saumures diagnostiquées par Cho *et al.* [2002] soient dans un état métastable.

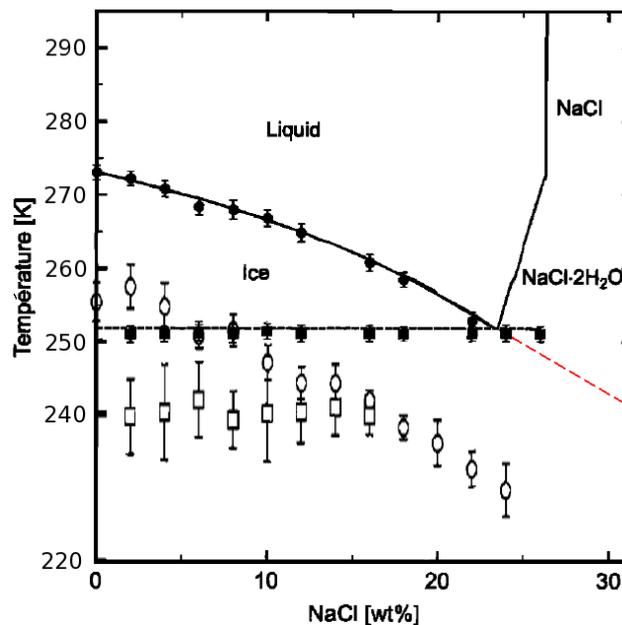


FIGURE 3.2 – Températures des transitions de phases mises en évidence par calorimétrie différentielle à balayage, obtenues lors du refroidissement (symboles ouverts) et lors du réchauffement (symboles pleins). La transition solution / glace est indiquée par les cercles, la transition avec $\text{NaCl}\cdot 2\text{H}_2\text{O}$ est repérée par les carrés. Les frontières (traits continus et tiretés noirs) et les différents domaines du diagramme de phase de NaCl sont superposés sur cette figure. Le domaine de surfusion peut donc s'étendre sur une plage de température de plusieurs K. La ligne tiretée rouge correspond à l'extrapolation approximative de la frontière solution / glace en dessous de la température d'eutectique (voir texte). Adapté de : [Koop *et al.*, 2000].

Hypothèse de phénomènes surfaciques Il faut donc, pour expliquer l'existence de ces saumures sous la température d'eutectique, considérer d'autres facteurs. Cho *et al.* [2002] ont brièvement invoqué les travaux menés par différents groupes sur la "pré-fusion" de la glace qui pourrait expliquer qu'un liquide soit thermodynamiquement stable en coexistence avec ses phases solide et gazeuse, à des températures inférieures à sa température de fusion. Cette argumentation mérite cependant d'être développée plus avant. Pour commencer, il convient de rappeler que les frontières d'un diagramme de phase correspondent à un équilibre thermodynamique ; la frontière solution / glace, par exemple, étant caractérisée par l'égalité du potentiel chimique de l'eau dans la phase aqueuse et dans la glace pure. Dans cette approche, seule l'énergie chimique *volumique* des différentes phases est prise en compte, car il est implicitement considéré que les volumes mis en jeu sont suffisamment importants pour pouvoir négliger les termes d'énergie surfacique. Pour revenir aux expériences réalisées par Cho *et al.* [2002], il est évident, qualitativement parlant, que lors de la congélation des solutions utilisées, et tant que la température d'eutectique n'est pas atteinte, il va se former d'une part de la glace, et d'autre part une saumure dont le volume sera d'autant plus faible que la concentration initiale en NaCl est réduite. Le volume de cette saumure va également diminuer à mesure que la température décroît, et l'importance relative des termes d'énergie surfacique va donc augmenter.

Des études théoriques telles que celle menée par Wettlaufer et Worster [2006] ont montré que dans le cas de géométries confinées avec un faible volume, la diminution de l'énergie chimique liée aux tensions de surface va engendrer un abaissement du point de fusion et rendre le liquide thermodynamiquement stable en dessous de sa température de fusion habituelle.

Compte-tenu du protocole expérimental suivi par Cho *et al.* [2002], qui ont brutalement refroidi leurs échantillons (15 minutes pour passer de la température ambiante à 228 K), la structure cristalline résultante est très probablement assez fortement poly-cristalline, et il y a de grandes chances que les espèces ioniques rejetées sous forme de saumure lors de la congélation se soient trouvées piégées aux multiples joints de grains, dans des volumes réduits ; il est donc très probable que les forces surfaciques jouent alors un rôle important et diminuent sensiblement

l'énergie chimique de ces micro-volumes de saumures, les rendant thermodynamiquement stables à des températures inférieures à l'eutectique. Les résultats de Cho *et al.* [2002] montrent d'ailleurs des comportements distincts en fonction de la concentration initiale (voir fig. 3.1) qui corroborent cette hypothèse :

- pour les concentrations les plus faibles (0,0011 M et 0,0104 M), les fractions d'eau et de sodium en solution évoluent progressivement en fonction de la température sans qu'il soit observé de transition brutale au niveau de la température d'eutectique, ce qui indique qu'une majeure partie du volume de la saumure est stabilisée à l'état liquide ;
- a contrario, la solution de concentration plus élevée (0,500 M) ainsi que l'échantillon d'eau de mer (dans une moindre mesure) montrent des diminutions brutales et importantes des fractions d'eau et de sodium en solution quand la température passe sous la température d'eutectique.

Ces comportements sont donc bien cohérents avec l'interprétation formulée précédemment : aux plus faibles concentrations, les volumes de saumure rejetée lors de la congélation sont faibles et se trouvent en grande partie piégés aux joints de grains, où les effets surfaciques permettent de stabiliser ces saumures à l'état liquide jusqu'à des températures nettement inférieures à la température d'eutectique ; en revanche, si la concentration initiale est plus élevée, le volume total de saumure exclu lors de la solidification de la glace est plus important, et les termes de surface ont une importance relative moindre : la saumure n'est donc pas stable en dessous de sa température d'eutectique, et une majeure partie se solidifie ; même dans cette situation, des volumes de saumures suffisamment petits pour être gouvernés par les termes d'énergie surfacique peuvent se trouver localement isolés, et expliquent qu'une fraction faible, mais non nulle, d'eau et de sodium soient encore observés sous forme de saumure.

En conclusion, l'existence de saumures à l'état liquide sous la température d'eutectique tel qu'observé par Cho *et al.* [2002] peut s'expliquer en considérant l'influence des forces surfaciques qui abaissent l'énergie chimique de micro-volumes liquides, et rendent leur existence thermodynamiquement possible, dans un état stable.

Interprétation quantitative

Abaissement du point de fusion Pour l'interprétation quantitative de leurs observations, Cho *et al.* [2002] ont d'abord eu recours à une approche semi-empirique fondée sur l'abaissement du point de fusion (APF) en fonction de la concentration en sel : à partir des valeurs tabulées de cet APF, Cho *et al.* [2002] ont déduit une équation reliant la concentration $[\text{NaCl}]_{\text{APF},T}$ à la température T , qui correspond donc à la frontière solution / glace du diagramme de phase de NaCl (voir figure 3.2). En supposant que tout le sel initialement dissous à la concentration $[\text{NaCl}]_0$ soit exclu dans la saumure au cours de la congélation, il est possible de déduire la fraction d'eau constituant la saumure, en fonction de la température : $\phi_{\text{H}_2\text{O}}(T) = [\text{NaCl}]_0 / [\text{NaCl}]_{\text{APF},T}$ (voir figure 3.1, partie gauche). Toutefois, par définition, cette approche simplifiée fondée sur le diagramme de phase n'a de sens thermodynamique que pour des températures supérieures à la température d'eutectique, ce que Cho *et al.* [2002] ont bien respecté en n'utilisant l'APF qu'au-dessus de 252 K.

Généralisation De façon à généraliser ces résultats, Cho *et al.* [2002] ont également fait un court développement théorique utilisant les relations de base de la thermodynamique (égalité des potentiels chimiques dans deux phases contiguës) pour en déduire une équation donnant, en fonction de la température, la fraction molaire de l'eau en solution (supposée idéale) en équilibre avec la glace (supposée pure). Il s'agit donc d'une approche similaire à celle de l'APF, mais indépendante de l'espèce chimique dissoute : les écarts à l'idéalité propres à chaque espèce chimique ne sont donc pas pris en compte. Ils ont ainsi abouti à deux équations successives :

- la première (équation 3.1) donne la concentration totale des solutés dans la saumure, $C_T(T)$, en fonction de la température² :

$$C_T(T) = \frac{\sum_{j=1}^p \bar{c}_j \phi_j(T)}{\phi_{\text{H}_2\text{O}}(T)} \approx \frac{1000 \Delta H_f^0}{\bar{m}_{\text{H}_2\text{O}} R T_f} \left(\frac{T_f - T}{T} \right) \quad (3.1)$$

2. \bar{c}_j : concentration (molale) du $j^{\text{ième}}$ soluté dans la solution entièrement liquide ; $\phi_j(T)$: fraction de ce soluté présente dans la saumure ; $\phi_{\text{H}_2\text{O}}(T)$: fraction d'eau présente dans la saumure ; ΔH_f^0 : enthalpie de fusion de l'eau ; $\bar{m}_{\text{H}_2\text{O}}$: masse molaire de l'eau (en g/mol) ; R : constante des gaz parfaits ; T_f : température de fusion de l'eau

- la seconde, qui a servi à paramétrer la couche (quasi)-liquide au chapitre précédent (voir pages 64 et 82) donne la fraction maximale d'eau constituant la saumure ($\phi_{\text{H}_2\text{O}}^{\text{max}}$) en fonction de la température et de la concentration totale en solutés dans la solution entièrement liquide C_{T}^0 :

$$\phi_{\text{H}_2\text{O}}^{\text{max}}(T) \approx \frac{\bar{m}_{\text{H}_2\text{O}} RT_{\text{f}}}{1000 \Delta H_{\text{f}}^0} \left(\frac{T}{T_{\text{f}} - T} \right) C_{\text{T}}^0 \quad (3.2)$$

L'équation 3.2 se déduit simplement de la précédente en supposant que tous les solutés sont présents sous forme de saumure, i.e. $\forall(j, T), \phi_j(T) = 1$, et en remarquant que $C_{\text{T}}^0 = \sum_{j=1}^p \bar{c}_j$. A contrario, si une partie des solutés est sous forme solide, la fraction d'eau dans la saumure sera donc inférieure à cette valeur maximale.

Extrapolation sous la température d'eutectique Bien que ces dernières relations soient basées sur la même thermodynamique “volumique” que l'APF (la seule différence entre les deux approches se jouant au niveau de l'idéalité ou non de la solution), Cho *et al.* [2002] extrapolent ces relations en deçà de la température d'eutectique, i.e. dans un domaine interdit par la thermodynamique “volumique” sous-jacente ; cela revient à prolonger la frontière solution /glace du diagramme de phase sous la température d'eutectique, ce qui, dans le cas du NaCl, a été approximativement figuré par la courbe rouge ajoutée sur la figure 3.2. Les données de Cho *et al.* [2002], représentées sur la figure 3.3, sont globalement en bon accord avec l'équation 3.1, mais s'en écartent progressivement à mesure que la température diminue. Il nous a paru intéressant d'extrapoler également la courbe de l'APF pour faire la comparaison avec l'équation 3.1 (voir figure 3.3) : l'écart entre l'APF et l'équation généralisée représente donc les effets de la non-idéalité d'une solution de NaCl.³

Par ailleurs, on remarque bien sur cette figure que plus la concentration initiale de la solution est élevée, plus l'écart entre les données et les prévisions de l'APF ou de l'équation 3.1 est important, comme cela a été expliqué précédemment de façon qualitative.

3. Après découverte de l'erreur sur la paramétrisation utilisée, nous avons cherché à déterminer la déviation induite par cette hypothèse de solution idéale, en utilisant le programme FREZCHEM, qui détermine de façon rigoureuse les interactions ions-solvant en solutions concentrées et à températures négatives, via les équations de Pitzer ; cette approche paraissait bien adaptée, et peut donc être conseillée pour ce faire.

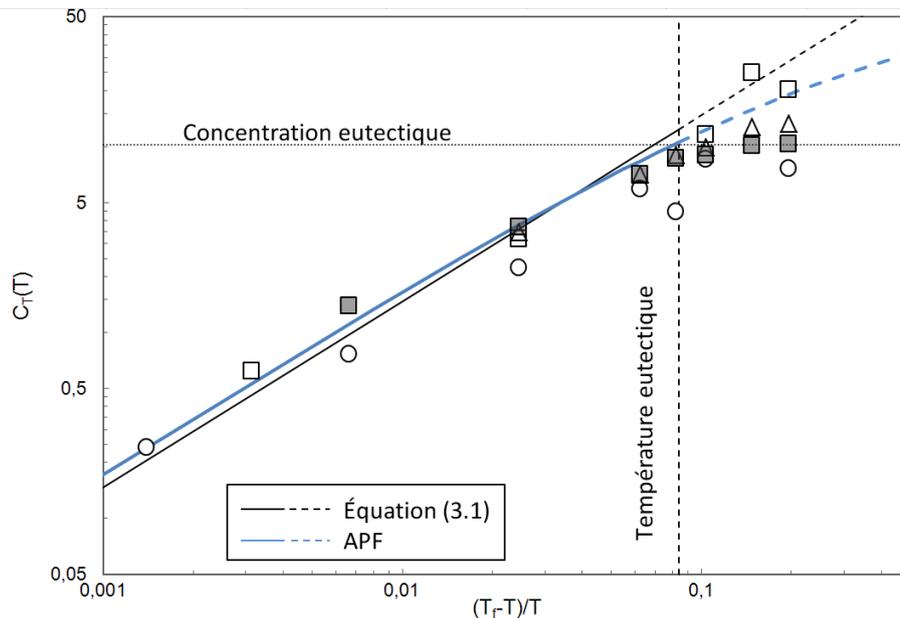


FIGURE 3.3 – Concentration molale totale en solutés calculée expérimentalement dans la saumure, en fonction de la température. Symboles identiques à la figure 3.1. Courbe noire : équation théorique 3.1. Courbe bleue : concentration déduite de l’APF. Pour ces deux courbes, les portions tiretées correspondent aux extrapolations, sous l’eutectique. La température et la concentration d’eutectique sont figurées pour aider à la lecture.

Courbe retracée à partir des données originales de Cho *et al.* [2002], et corrigée par rapport à leur figure 8 qui comporte plusieurs erreurs ; ceci a été signalé et discuté avec l’auteur principal.⁴ NB : seule l’équation 3.1 est tracée sur la figure originale.

Synthèse de l’étude de Cho *et al.* [2002] La figure 3.3 permet de synthétiser la plupart des éléments apportés par l’étude de Cho *et al.* [2002]. Les études par RMN révèlent l’existence de saumures à des températures nettement inférieures à la température d’eutectique ; la composition de ces saumures est également déduite des spectres mesurés, et coïncide bien avec ce qui peut être pronostiqué par l’APF mais également par une approche plus générale supposant les solutions idéales (équation 3.1). Ces deux approches, qui ne devraient s’appliquer qu’à des températures supérieures à l’eutectique (car la thermodynamique sous-jacente interdit l’existence de solutions aux températures inférieures), donnent néanmoins de bonnes approximations des

4. Dans la figure originale de Cho *et al.* [2002], les concentrations totales correspondant à l’eau de mer sont correctes, mais en revanche, les concentrations en NaCl ont été tracées à la place de celles de $\text{Na}^+ + \text{Cl}^-$ pour les 3 autres échantillons, aboutissant à un facteur 2 d’écart systématique. La droite théorique correspondant à l’équation 3.1 est également mal tracée. Enfin, les symboles ouverts ronds et carrés ont été inversés.

valeurs calculées expérimentalement, même en deçà de l'eutectique. L'existence de saumures en dessous de cette température ne pourrait s'expliquer qu'avec l'introduction d'une thermodynamique plus complexe, probablement en faisant intervenir des termes surfaciques qui ne sont plus négligeables lorsque les volumes mis en jeu sont très réduits.

Pour conclure sur la portée de cette étude, il faut insister sur le fait que ce sont bien des saumures *liquides* qui sont étudiées ; il n'est jamais question de quasi-liquide, ni des propriétés spécifiques de la surface de la glace, donc l'application des résultats de Cho *et al.* [2002] à cette région de transition serait impropre. A fortiori, la distribution spatiale de ces saumures n'est pas déterminée, donc rien n'indique qu'elles forment une *couche*⁵ ; il est d'ailleurs plus probable que les saumures soient présentes aux joints de grains, comme cela a été discuté ici. Enfin, les relations données par Cho *et al.* [2002] (équations 3.1 et 3.2) ne tiennent pas compte de la non-idéalité des solutions, ni des phénomènes surfaciques à même d'expliquer l'existence des saumures sous la température d'eutectique ; ainsi, même si l'accord constaté entre ces relations et les données est globalement satisfaisant, leur application à des températures inférieures à la température d'eutectique devra être considérée avec circonspection.

3.1.1.2 Incohérences de l'erratum par rapport aux conclusions de cette étude

La première relation donnée par Cho *et al.* [2002] relie la concentration de la phase liquide à la température (équation 3.1), ce qui s'interprète simplement par le fait qu'il faille augmenter la concentration d'une solution pour qu'elle puisse rester liquide à une température plus faible. L'équation 3.2 qui en découle précise la fraction d'eau maximale présente dans la saumure, qui est atteinte si tous les solutés sont inclus dedans. Or, dans l'erratum présenté au chapitre précédent (voir p. 82), après avoir calculé cette fraction maximale et l'avoir utilisé pour convertir les concentrations mesurées en concentrations dans la couche (quasi)-liquide,⁶ celles-ci ont

5. Ce terme est employé, par commodité, par les auteurs, ce qui n'est peut-être pas étranger aux interprétations abusives qui ont été faites de cette étude.

6. Rappelons que la fraction (maximale) d'eau donnée par Cho *et al.* [2002] (équation 3.2) est une fraction molaire ou massique ; dans la version initiale de l'article, elle était assimilée à une fraction volumique, ce qui était justifié car les concentrations obtenues pour la couche (quasi)-liquide étaient faibles, donc une concentration molale pouvait être assimilée à une concentration molaire. Dans l'erratum, au contraire, les concentrations obtenues sont élevées et auraient donc nécessité de prendre en compte une densité pour déduire une concentration molaire correcte.

été arbitrairement limitées à la solubilité de l'eutectique, en faisant l'hypothèse que l'excédent des solutés est dans un "réservoir" non réactif (voir p. 82). Cette démarche est doublement incohérente par rapport aux conclusions données par Cho *et al.* [2002] :

- d'une part, réduire ainsi les concentrations dans la couche (quasi)-liquide contredit l'équation 3.1 et les observations de Cho *et al.* [2002] (voir figure 3.3) : à des températures inférieures à l'eutectique, les concentrations calculées expérimentalement dépassent la solubilité à l'eutectique, et la concentration doit être augmentée pour qu'une saumure puisse continuer d'exister à plus basse température ;
- d'autre part, puisqu'une partie des solutés est supposée être en phase solide, la fraction d'eau en phase liquide devrait être inférieure à la fraction maximale, donc la conversion initiale des concentrations n'est plus valide.

Ainsi, alors que cet erratum prétendait corriger l'erreur d'interprétation de la formule 3.2 (voir p. 80), l'hypothèse sur-ajoutée visant à limiter les concentrations aux concentrations d'eutectique, en plaçant l'excédent des solutés dans un hypothétique "réservoir", génère une double incohérence par rapport aux conclusions données par Cho *et al.* [2002], et n'a aucune justification, ni théorique, ni expérimentale.

3.1.1.3 Incompatibilité des résultats de Cho *et al.* [2002] avec le concept d'une couche (quasi)-liquide

Comme cela a été souligné précédemment, l'étude de Cho *et al.* [2002] ne concerne que des saumures *liquides* et non pas la couche quasi-liquide de la glace, même si plusieurs publications (dont la nôtre, [Bock et Jacobi, 2010]) lui ont abusivement attribué des conclusions en ce sens. L'utilisation de l'équation 3.2 donnant la fraction d'eau maximale présente dans ces saumures pour paramétrer une couche (quasi)-liquide n'est donc *a priori* pas légitime. Dans le cas particulier des expériences de laboratoire utilisée au chapitre précédent, cela aboutirait de toute façon à une incohérence d'ordre géométrique, comme nous allons le voir maintenant.

Une incohérence d'ordre géométrique En faisant abstraction du fait que les saumures exclues lors de la congélation n'ont pas de rapport avec la surface quasi-liquide de la glace, on peut être tenté, faute de paramétrisation plus pertinente, d'utiliser la fraction d'eau liquide en lieu et place d'une fraction d'eau (quasi)-liquide. Néanmoins, les valeurs corrigées de cette fraction d'eau, 30 à 40 fois plus faibles qu'initialement calculées, révèlent l'incapacité des résultats de l'étude de Cho *et al.* [2002] à s'accommoder du concept de couche (quasi)-liquide et aboutissent à une incohérence d'ordre géométriques : le volume calculé est tout simplement trop faible pour pouvoir former une *couche* à la surface des grains. Un calcul détaillé, présenté en annexe (voir page 177) et réalisé sur un exemple pourtant "favorable" (i.e. visant à maximiser le volume des saumures prédit par Cho *et al.* [2002]) aboutit en effet à une aberration, puisque l'épaisseur de la couche répartie à la surface des cristaux serait inférieure à celle d'une monocouche d'eau.

Deux concepts étrangers l'un à l'autre Un argument supplémentaire, et qui n'est pas spécifique aux expériences de laboratoire considérées, peut encore être avancé pour justifier que l'étude portant sur les saumures ne convient pas pour paramétrer une couche (quasi)-liquide : pour rappel, les études portant sur la surface de la glace (voir étude bibliographique p. 27) montrent qu'une transition existe à la surface de la glace même si celle-ci est exempte d'impuretés. Au contraire, l'existence des saumures repose sur la présence d'espèces ioniques, ce qui se traduit par une dépendance linéaire entre la fraction d'eau et la concentration totale en impuretés dans l'équation 3.2 ; une concentration nulle aboutit donc à une fraction d'eau égale à zéro, ce qui illustre bien, à nouveau, que l'étude menée Cho *et al.* [2002] porte sur des phénomènes bien distincts de ceux impliquant l'existence d'une transition quasi-liquide à la surface de la glace, et ne doit donc pas être utilisée pour justifier ou paramétrer celle-ci. La confusion est malheureusement encore régulièrement faite, comme dans l'étude récente de Kuo *et al.* [2011a] (qui a cependant été amendée, grâce aux critiques avisées du comité de lecture, et ne fait plus référence qu'aux seuls liquides (saumures) dans sa forme définitive [Kuo *et al.*, 2011b]).

3.1.1.4 Conclusions intermédiaires

Dans cette partie, nous avons vu que l’erreur d’interprétation initiale de l’équation 3.2 avait “camouflé” des incohérences, qui s’expliquent simplement par le fait que l’étude de Cho *et al.* [2002] porte sur des saumures liquides, bien distinctes de la surface quasi-liquide de la glace que l’on pensait pouvoir paramétrer avec cette équation.

Dès lors, on pourrait simplement recourir à une paramétrisation différente pour la couche (quasi)-liquide, et poursuivre la démarche entreprise consistant à modéliser la chimie de la neige dans cette seule couche et au moyen des réactions chimiques connues en phase liquide. Par exemple, certaines études ont choisi de fixer une épaisseur à la couche (quasi)-liquide, pour en déduire son volume (avec une taille de grain de neige donnée) [Thomas *et al.*, 2011]⁷. D’autres études ont paramétré la couche (quasi)-liquide via une fraction volumique fixe (égale, respectivement, à 2×10^{-3} et 2×10^{-4} dans les études de Michalowski *et al.* [2000] et Liao et Tan [2008]). Ces deux paramétrisations pèchent toutefois par leur absence de dépendance à la température, alors que la structure de la transition quasi-liquide en dépend (c’est même pour ainsi dire la seule caractéristique de cette transition qui soit actuellement unanimement établie). Il semble de plus peu réaliste que des fractions volumiques si grandes se trouvent à l’état (quasi)-liquide dans la neige, excepté peut-être lorsque la température est proche du point de fusion, et/ou lorsque la charge en impuretés est importante.⁸

Cependant, indépendamment de la paramétrisation choisie pour la couche (quasi)-liquide, c’est plus généralement la représentation de la chimie de la neige par des réactions de phase liquide qui nécessite d’être réexaminée :

- d’une part, une telle approche ne se justifiait *a posteriori* que par sa capacité à reproduire

7. Signalons que la valeur choisie par ces auteurs, de 10 nm soit 100 Å, qui se base sur un article publié dans un magazine sans comité de lecture [Rosenberg, 2005], correspond à la limite supérieure des épaisseurs pouvant se déduire d’une compilation d’études à ce sujet : par exemple, d’après la figure 1.12, aux températures d’environ [-10; -25] °C de l’étude de Thomas *et al.* [2011], “l’épaisseur” de la couche (quasi)-liquide pourrait être de 3–150 Å.

8. À titre de comparaison, les fractions volumiques citées ci-dessus correspondent, pour un grain de 100 µm de rayon, à des épaisseurs de couche (quasi)-liquide d’environ 700 et 70 Å, respectivement ; en considérant approximativement la médiane de l’enveloppe des épaisseurs reportées sur la figure 1.12, de telles épaisseurs seraient envisageables seulement jusqu’à 3–4 °C en dessous de 0 °C.

les mesures, or nous allons voir dans la partie qui suit que pour une étude comme celle présentée au chapitre précédent, les contraintes sont en fait insuffisantes pour parvenir à des résultats univoques ;

- d'autre part, de plus en plus d'études révèlent une réactivité chimique de la surface de la glace distincte de celle observée en phase liquide ; ce sujet sera abordé plus en détails dans la prochaine section (voir p. 109).

3.1.2 Autres faiblesses de la démarche employée

3.1.2.1 Réactivité chimique des solutions concentrées

Dans l'étude présentée au chapitre précédent [Bock et Jacobi, 2010], les concentrations initialement calculées dans la couche (quasi)-liquide restaient limitées à quelques dixièmes de moles par litre, et l'utilisation des réactions chimiques connues en phase liquide (diluée) était alors plausible. Pour palier l'incompatibilité démontrée de la paramétrisation utilisée jusqu'alors avec le concept de couche (quasi)-liquide, certaines hypothèses devraient être modifiées :

- soit, comme cela a été suggéré précédemment, en choisissant une autre paramétrisation du volume de la couche (quasi)-liquide toujours supposée être présente à la surface des grains, et qui conserve toujours une épaisseur au moins égale à celle d'une monocouche d'eau ;
- soit en supposant explicitement qu'il existe des poches de liquide contenant les impuretés, qui pourraient alors être légitimement décrits par les résultats de Cho *et al.* [2002].

Dans un cas comme dans l'autre, les concentrations obtenues dans une de ces fractions liquide ou (quasi)-liquide seraient nécessairement élevées, typiquement plusieurs fois molaire (voir figure 3.3) dès lors que les températures considérées sont plus que quelques degrés en dessous de 0 °C.

Par exemple, dans l'erratum publié suite à notre étude (voir p. 82), et malgré la limitation supposée des concentrations aux concentrations d'eutectique, la modélisation des données obtenues sur de la neige naturelle nécessite l'ajout de 11,6 M d' H_2O_2 , en plus des quelques 6 M de NO_3^- (et 6 M d'un contre-ion) présents initialement (voir p. 86) ; un tel mélange, si tant est

qu'il puisse exister, n'a donc plus rien à voir avec les solutions diluées auxquelles s'appliquent les mécanismes réactionnels de phase liquide tels que celui utilisé.

Il y a donc un hiatus évident à conceptualiser un milieu réactionnel de volume (très) faible d'une part, et d'imaginer y appliquer un mécanisme réactionnel valable en phase aqueuse diluée d'autre part.

3.1.2.2 Un système sous-contraint

L'erreur commise sur la paramétrisation de la couche (quasi)-liquide a également révélé que les résultats obtenus n'ont aucune valeur générale, car les contraintes imposées par les expériences prises en compte sont insuffisantes par rapport au nombre de paramètres ajustables.

Tout d'abord, s'il n'y a, a priori, aucune raison justifiant l'utilisation des réactions chimiques connues en phase aqueuse pour décrire la chimie dans la neige, la capacité *in fine* à reproduire correctement les mesures servait, jusqu'à maintenant, de principale justification à cette démarche. Or, que ce soit dans l'étude initialement publiée [Bock et Jacobi, 2010], ou dans l'erratum subséquent [Jacobi, 2011], les données de photolyse obtenues en laboratoire sont bien reproduites par le modèle, alors même que ces deux travaux comportent tous deux des erreurs, comme démontré dans ce chapitre. Ainsi, il apparaît clairement que la reproduction correcte des données ne suffit pas pour valider ou justifier la démarche suivie et les hypothèses introduites.

Entre l'étude initiale et l'erratum, les concentrations calculées présentent un facteur 15 à 20 d'écart,⁹ et malgré cela, les ajustements réalisés ont permis d'aboutir à un accord similaire, dans les deux études, entre la modélisation et les données.

Plus précisément, les seules contraintes imposées sont données par les concentrations mesurées en nitrate et en nitrite, l'une des deux au moins présentant de plus systématiquement une variation monotone. Les ajustements réalisés portent dans un premier temps sur 5 constantes de vitesse de réaction, puis dans un second temps sur les concentrations initiales en H_2O_2 et

9. Cet écart est inférieur à celui portant sur les fractions d'eau donnée par l'équation 3.2 de Cho *et al.* [2002] d'un facteur 30 à 40, puisque les concentrations ont été volontairement limitées dans l'erratum, voir page 82.

HCHO, pour la partie neige naturelle. Tous ces paramètres ajustables confèrent donc un trop grand degré de liberté, et par conséquent ce modèle ne permet pas d'aboutir à des résultats univoques. Pour poursuivre dans cette démarche, il faudrait donc impérativement disposer de plus de contraintes : par exemple, avec un protocole expérimental similaire à celui utilisé, il pourrait s'agir de mesures du flux lumineux et du spectre de la lampe utilisée, et/ou de la détermination des concentrations dans la phase gaz.

Une preuve supplémentaire du trop grand degré de liberté permis par ce modèle est apportée par le peu de sensibilité à la fraction de nitrate contenue dans la couche (quasi)-liquide modélisée : ainsi, dans l'erratum, il est indiqué que quelle que soit le contenu du "réservoir" supposé recueillir une part non réactive du nitrate, le modèle parvient toujours à reproduire les données expérimentales. Au contraire, le modèle développé par Thomas *et al.* [2011]¹⁰, qui se compare à des jeux de données plus fournis donc plus contraignants (notamment des données de NO et BrO en phase gazeuse, qui présentent des cycles journaliers prononcés ; ou des cycles diurnes de taux de photolyse imposés en entrée), montre une sensibilité importante à la fraction réactive du nitrate : par exemple, une réduction d'un facteur ~ 7 ou ~ 38 (par rapport à l'optimum) de ce fractionnement aboutit à des résultats fortement altérés, qui ne reproduisent plus les données [Thomas *et al.*, 2011, figures 5 à 8 du supplément électronique].

Le peu de sensibilité présenté par notre modèle est donc révélateur d'un système sous-déterminé, qui ne permet donc pas de tirer des conclusions fortes et généralisables : quand bien même le mécanisme réactionnel déterminé aurait un sens pour décrire la chimie de la neige (ce qui est déjà extrêmement compromis au vu des incohérences d'ensemble et des limitations de la démarche), les jeux de constantes de vitesses déterminés ne serviraient qu'aux seules expériences ayant servi à fixer les valeurs optimales de ces constantes.

10. Bien que plus complexe que notre modèle, celui développé par Thomas *et al.* [2011] présente des similitudes qui permettent cette comparaison ; en particulier, ce modèle suppose également que la chimie de la neige se déroule exclusivement dans une couche (quasi)-liquide, selon un mécanisme réactionnel de phase liquide ; chaque espèce chimique est fractionnée entre une part réactive, contenue dans la couche (quasi)-liquide, et une part non réactive supposée inaccessible sur la durée de la modélisation, d'environ 3 jours.

3.2 Quelle approche proposer pour la modélisation de la chimie de la neige ?

Au regard des difficultés importantes rencontrées avec l'approche initialement suivie, il est nécessaire de reposer le problème et de s'interroger sur les approches qu'il est actuellement possible d'envisager pour la modélisation de la chimie de la neige.

Dans cette section, un résumé des connaissances actuelles de la chimie de la neige sera présenté, afin d'évaluer les pistes de recherche en modélisation raisonnablement envisageables. Puis, en fonction des données concrètement disponibles pour nous, une nouvelle stratégie de modélisation, qui fera l'objet de la seconde partie de cette thèse, sera introduite.

3.2.1 Qu'est-on capable de modéliser actuellement ?

3.2.1.1 Résumé des connaissances actuelles

L'étude bibliographique présentée au début de cette thèse a déjà permis d'établir une synthèse des connaissances actuelles sur la chimie de la neige. À la lumière des difficultés rencontrées dans la démarche employée jusqu'ici, il convient de s'interroger sur les principales inconnues qui handicapent la modélisation de la chimie de la neige. Pour cela, il est intéressant de scinder cette présentation en fonction de la zone considérée des cristaux de neige :

- la surface (en considérant la neige comme un simple “support matériel”);
- la sub-surface, ou zone de transition quasi-liquide;
- le volume des cristaux.

La surface : caractérisation et propriétés La surface de la glace ou des cristaux de neige est, vue de l'extérieur, le premier support à des réactions chimiques hétérogènes, ou à des interactions de type adsorption. Les propriétés spécifiques à cette surface vont évidemment fortement influencer la façon dont les différents phénomènes s'y déroulent, mais elles n'ont pas nécessaire-

ment besoin d'être connues puisqu'il est possible de mener des expériences faisant intervenir cette surface et d'obtenir des résultats qui soient directement significatifs, sans que leur interprétation fassent intervenir les propriétés de la surface.

Concrètement, la surface de la glace a déjà donné lieu à deux types d'études des processus chimiques ou physico-chimiques s'y déroulant :

- d'une part, des expériences d'adsorption qui ont permis de déterminer la couverture surfacique en divers composés chimiques [Abbatt, 2003; Huthwelker *et al.*, 2006] ;
- d'autre part, différentes réactions hétérogènes impliquant notamment des espèces halogénées [Crowley *et al.*, 2010].

La détermination des processus surfaciques nécessite une bonne caractérisation physique de la SSA, mais ceci est aujourd'hui faisable tant en laboratoire que sur le terrain.

La sub-surface quasi-liquide Une partie importante de l'étude bibliographique présentée au début de cette thèse a été consacrée à la présentation des connaissances actuelles sur les propriétés de la surface de la glace, le plus souvent conceptualisée comme une couche quasi-liquide. Il est apparu que malgré les très nombreuses études à ce sujet, les propriétés spécifiques à cette zone de transition sont encore extrêmement mal connues : pour preuve, la simple détermination de l'épaisseur de cette supposée "couche", bien qu'il s'agisse là d'un paramètre basique – mais fondamental –, est loin de faire l'unanimité, et ce paramètre présente à lui seul de très fortes disparités en fonction des études qui ont tenté de le quantifier (voir figure 1.12).

Les difficultés rencontrées, qui ont empêché jusqu'à maintenant de parvenir à une caractérisation acceptable de cette zone de transition, s'expliquent notamment par la grande sensibilité requise au niveau des techniques d'analyse, et par la difficulté à explorer spécifiquement cette zone. Ceci est d'autant plus compréhensible que la zone de transition ne présente probablement pas une structure homogène, et ne peut donc pas nécessairement s'assimiler à une couche distincte.

Pourtant, alors même que les incertitudes pesant sur cette zone de transition sont certai-

nement les plus importantes qui soient au regard de la caractérisation générale de la glace, les études de modélisation ont majoritairement fait appel à une couche (quasi)-liquide comme seul milieu réactionnel de la neige, ce qui a donc nécessité de multiplier les hypothèses pour paramétrer cette couche ; ces hypothèses portent notamment :

- sur son volume, qui dépend probablement de la température donc peut être variable au cours du temps ; c’est un paramètre crucial puisqu’il détermine les concentrations des espèces, et par extension la vitesse des réactions chimiques ;
- sur la localisation de chaque composé (soit autant de paramètres que d’espèces chimiques), qui détermine elle aussi les concentrations ; la localisation des espèces chimiques dans la neige est méconnue, donc ces paramètres ne font l’objet d’aucune contrainte a priori.

Une fois ce concept de couche (quasi)-liquide choisi, l’utilisation de réactions chimiques et/ou de mécanismes réactionnels identiques à ceux connus en phase liquide semble la seule solution actuellement envisageable, mais reste purement spéculative, car aucune réaction chimique se déroulant dans la zone de transition n’a pu faire l’objet d’étude et de caractérisation.

Le volume des cristaux Ce troisième et dernier “compartiment” a été le plus souvent négligé dans les études de modélisation de la chimie de la neige, et pourtant, la présence d’espèces dissoutes en solutions solides tels que des gaz acides (HNO_3 et HCl) ou de petites molécules organiques (HCHO) a été démontrée [Thibert et Dominé, 1997, 1998; Barret *et al.*, 2011b]. Le volume de la glace présente, à l’instar de la surface et au contraire de la sub-surface, l’avantage de pouvoir faire l’objet d’analyses physiques ou chimiques relativement aisées, et bénéficie de caractérisations anciennes et éprouvées de ses propriétés physiques.

Même si la chimie susceptible de s’y dérouler est probablement peu significative,¹¹ le volume des cristaux représente un réservoir non négligeable d’espèces chimiques, qui peuvent être mobilisées par la diffusion en phase solide, donc participer à des échanges avec la phase gazeuse.

11. Ceci se justifie qualitativement en sachant d’une part que les réactions en phase solide sont largement plus lentes que les réactions hétérogènes pouvant exister à la surface, et d’autre part que les réactions photochimiques sont vraisemblablement peu efficaces, du fait des recombinaisons liées à l’effet de cage de la matrice cristalline.

3.2.1.2 Assimiler la chimie de la neige à une chimie de phase liquide ?

Outre les difficultés conceptuelles liées à l'utilisation d'une chimie de phase liquide pour représenter la chimie de la neige, un nombre croissant d'études ont comparé la vitesse de certaines réactions chimiques, en fonction de l'endroit où elles se déroulent (en opposant notamment la glace à l'eau liquide, et pour chacun de ces milieux la réactivité en volume ou à la surface).

Ainsi, Kahan et Donaldson [2007] ont comparé la réactivité photochimique de deux molécules organiques (anthracène et naphthalène) présentes à la surface de la glace, et sur ou dans l'eau. Pour former la glace, ces auteurs ont utilisé deux techniques différentes :

- la congélation d'une solution contenant les molécules étudiées ;
- ou la formation de glace pure sur laquelle est déposée une micro-gouttelette de solution.

Ils ont constaté que les taux de photolyse sont plus élevés qu'en solution lorsque ces molécules se trouvent à la surface de la glace, ce qui tend fortement à indiquer que la section d'absorption et/ou le rendement quantique de photolyse de ces molécules augmente lorsqu'elles sont situées à la surface de la glace. Les résultats obtenus ne dépendent pas de la méthode de formation de la glace, ce qui s'explique très probablement par le fait que les molécules étudiées sont trop grosses pour pouvoir former une solution solide dans la glace, et vont donc se trouver rejetées à la surface dans les deux cas (ce qui n'est évidemment pas un comportement général à toutes les espèces chimiques).

Dans une seconde étude, Kahan *et al.* [2010b] révèlent de plus que la réactivité de l'anthracène situé *au sein de la glace*, dans des poches ou des veines de liquide (obtenues par congélation de volumes conséquents de liquides), est pour sa part similaire à celle mesurée dans l'eau, ce qui confirme qu'il est indispensable, pour pouvoir prévoir le comportement chimique des espèces présentes dans la neige, de connaître leur localisation et la forme sous laquelle elles se trouvent (adsorbées en surface, en solution solide, ou dans des poches de saumures).

Dans une autre étude menée par ce groupe de recherche, l'influence de la présence de sels (NaCl ou NaBr) sur la réactivité d'une autre grosse molécule organique, l'harmine, a été examinée

[Kahan *et al.*, 2010a]. Tout comme pour les deux molécules précédentes, ces auteurs observent des cinétiques de photolyse jusqu'à dix fois plus rapides qu'en solution lorsque cette molécule se trouve en surface de la glace pure. Dans un deuxième temps, Kahan *et al.* [2010a] ont utilisé de la glace contenant du NaCl ou du NaBr, à des températures supérieures aux eutectiques respectifs. Ils montrent alors que plus les concentrations en sel augmentent, plus les cinétiques de photolyse mesurées tendent à s'approcher de celles en solution ; dans le cas du NaCl, ces cinétiques sont similaires lorsque la concentration est supérieure à $0,2 \text{ mol.L}^{-1}$ (concentration de la solution, qui est congelée par la suite). Deux conclusions peuvent donc être tirées de cette étude :

- dans le cas de glaces présentant des concentrations en sels élevées, tel qu'il peu s'observer sur la glace de mer, une cinétique de photolyse semblable à celle mesurée en phase liquide est constatée, indiquant que la présence de sel induit la formation d'un vrai liquide (saumure) ;
- dans le cas plus général de glaces "pures" ou présentant des concentrations plus faibles en espèces ioniques, la cinétique de photolyse à la surface de la glace est très différente de celle mesurée pour l'eau, indiquant que la nature physique de cette surface quasi-liquide est différente d'un liquide.

A contrario, certaines études (citées dans [Bock et Jacobi, 2010], voir références 15, 22–25 p. 78) montrent, elles, que les taux de photolyse du nitrate varient continûment, en fonction de la température, entre des solutions liquides et des solutions congelées, et l'on pourrait être tenté d'en conclure, comme nous l'avions fait, que cela prouve que la réactivité chimique du nitrate dans la neige peut être correctement reproduite avec une chimie de phase liquide.

Cependant, les protocoles expérimentaux utilisés dans ces études ne permettaient pas de savoir précisément où ni sous quelle forme était le nitrate dans la neige artificielle formée : en particulier, toutes les études procédant à la congélation de solutions de nitrate ont pu aboutir à la formation de poches de saumures concentrées, qui expliqueraient la continuité observée des taux de photolyse. Pour prouver l'importance d'une bonne connaissance de la localisation des espèces chimiques, la comparaison entre deux études faisant appel à des protocoles de préparation de la

glace différents est assez éloquente :

- la première étude, menée par Chu et Anastasio [2003], a visé à déterminer un rendement quantique pour la photolyse du nitrate entre 239 et 318 K, en utilisant des solutions brutalement congelées ; à 253 K, le rendement quantique déterminé dans cette étude est de $2,78 \times 10^{-3}$;
- dans la seconde étude, réalisée par Zhu *et al.* [2010], la glace a été formée par condensation de vapeur d'eau sur des parois froides composées d'aluminium, puis de l'acide nitrique a été introduit via un flux gazeux, permettant d'affirmer (au contraire de la première étude) que l'acide nitrique (ou le nitrate) se trouve alors *en surface* de la glace formée¹² ; avec ce protocole expérimental, les auteurs ont déterminé un rendement quantique à 253 K de $(0,6 \pm 0,34)$, soit plus de 200 fois la valeur de la première étude.

Cela confirme donc que la localisation précise des impuretés dans la neige va fortement affecter leur réactivité chimique ; les études ayant montré une variation continue, en fonction de la température, des taux de photolyse entre l'eau liquide et la glace en utilisant des solutions congelées, ne permettent pas de savoir sous quelle forme se trouvait le nitrate, et ne sont donc pas suffisamment précises pour pouvoir conclure que la photolyse du nitrate a lieu de façon similaire dans la neige et dans l'eau. A fortiori, même si ces résultats nécessitent d'être confirmés, l'étude récente de Zhu *et al.* [2010] indique un rendement quantique plus élevé que dans l'eau lorsque le nitrate est présent à la surface de la glace.

L'assimilation de la chimie de la neige, en général, à une chimie en phase liquide, n'est donc pas justifiée car des études montrent clairement une réactivité chimique différente entre ces deux milieux. Par ailleurs, il convient de bien évaluer la manière dont est formée, en laboratoire, la "neige" ou la glace utilisée dans les diverses expériences, car en fonction des protocoles utilisés, la localisation et la forme physico-chimique des espèces étudiées peut être très différente, donc leurs réactivités également. Plus généralement, dans le cadre des expériences menées en laboratoire

12. Cet article n'indique pas la pression partielle utilisée lors de l'adsorption de l'acide nitrique sur la glace formée, et ne permet donc pas de s'assurer que l'étude se soit bien déroulée dans le domaine de stabilité de la glace.

sur de la glace, il faut s'interroger sur les processus de formation utilisés, et tendre à reproduire ceux à l'œuvre en conditions naturelles pour pouvoir obtenir des résultats qui fassent sens pour la compréhension de la chimie de la neige.

3.2.1.3 Vers une nouvelle démarche de modélisation

La présentation des connaissances actuelles faite précédemment, avec la distinction de trois principaux milieux (la surface (vue au sens d'un support bi-dimensionnel), la sub-surface, et le volume) a permis de mettre en évidence que la transition quasi-liquide de la surface de la glace avait, jusqu'à présent, donné lieu au plus grand nombre de travaux sur la modélisation de la chimie de la neige, alors même que les incertitudes portant sur ses propriétés sont très importantes, et que la chimie susceptible de s'y dérouler est inconnue.

A contrario, les processus intervenant à la surface et/ou dans le volume des cristaux de neige, ont été largement ignorés jusqu'à maintenant dans les modèles, bien qu'ils soient plus simples à appréhender, et aient pu être en partie caractérisés. Il semble donc logique de se pencher plus avant sur ces deux parties des cristaux de neige, et de voir de quelle manière les phénomènes s'y déroulant pourraient être pris en compte plus avant dans des modèles.

Une telle approche a été mise en œuvre récemment par Barret *et al.* [2011a,b] et Barret [2011], qui ont pris en compte la diffusion du formaldéhyde (HCHO) dans la glace pour voir dans quelle mesure les échanges air – neige de cette molécule peuvent se trouver expliqués par ce processus volumique. Ils ont ainsi développé un modèle de diffusion dans un grain de neige¹³, qui leur a permis de montrer que sur des périodes allant de quelques heures à quelques jours, les concentrations mesurées dans la neige de surface sont bien reproduites avec ce seul processus.

Une démarche de modélisation comme celle-ci présente l'avantage de ne pas nécessiter la prise en compte explicite de la surface quasi-liquide de la glace ; pour autant, celle-ci n'est pas ignorée,

13. Plus précisément, le grain de neige modélisé, supposé sphérique, est constitué de plusieurs couches concentriques, et la concentration de la couche périphérique est imposée par la solubilité du formaldéhyde en phase glace, en équilibre avec la pression partielle mesurée dans l'air. Deux jeux de données distincts comportant chacun les concentrations d'HCHO en phase gazeuse et dans la neige, sans oublier les paramètres physiques indispensables (température et SSA) ont ainsi été testés.

mais plutôt implicitement prise en compte dans l'expression de la solubilisation et de la diffusion : en effet, dans les expériences menées en laboratoire sur la diffusion dans la glace, les profils de concentration mesurés dans les monocristaux intègrent l'ensemble des processus ayant lieu entre la surface et le cœur de la glace, y compris ceux intervenants au niveau de la zone quasi-liquide qui, concrètement, assurent la transition entre l'état gazeux d'un côté, à la solution solide de l'autre.

Par construction, cette approche permet également de déterminer la répartition des espèces chimiques au sein du cristal, et par conséquent leur disponibilité. Au regard des échanges air – neige, cette information est cruciale car elle permet de savoir si l'espèce considérée va pouvoir être remobilisée (par exemple émise par la neige) sur un intervalle de temps donné. En imaginant que des avancées soient faites pour mieux comprendre et quantifier la réactivité des différentes espèces chimiques en fonction de leur emplacement dans la neige, l'apport d'un modèle de diffusion en phase solide pourrait donc être d'autant plus intéressant.

Notons enfin qu'un modèle basé sur des processus tels que la diffusion en phase solide présente l'avantage d'utiliser des grandeurs (les concentrations dans le grain) directement reliées aux données mesurées, qui représentent la principale contrainte sur un modèle. Au contraire, lorsqu'une couche (quasi)-liquide est supposée, les calculs se font sur des concentrations qui ne sont pas comparables avec les données, et reposent sur deux conversions (en entrée et en sortie du modèle), au moyen du volume supposé de la couche.

3.2.2 Démarche adoptée pour la suite de cette thèse

Au vu des limitations de l'approche utilisée dans la première partie de cette thèse, il convenait de définir de nouveaux objectifs et une nouvelle démarche de modélisation. Plusieurs contraintes supplémentaires s'imposaient : la contrainte temporelle d'abord, car les difficultés rencontrées ont été synonymes de temps perdu ; la disponibilité des données d'autre part, indispensables pour contraindre et valider un modèle.

3.2.2.1 Quelles données disponibles ?

Peu de données semblaient susceptibles de servir de support à une modélisation, lorsqu'une réorientation des objectifs de cette thèse s'est avérée nécessaire.

Un premier jeu de données consistait en une série de mesures effectuées à Barrow lors de la campagne polaire OASIS, sur une période de 36 h début avril 2009. Ces données concernaient la neige de surface, dans laquelle les concentrations en espèces azotées (NO_3^- et NO_2^-), en H_2O_2 , et celles de plusieurs aldéhydes (HCHO , CH_3CHO , CHOCHO et CH_3COCHO) ont été mesurées. Des valeurs de fréquence de photolyse calculées pour le nitrate, nitrite et peroxyde d'hydrogène présents dans la neige étaient également disponibles, et diverses mesures portant sur la physique de la neige et sur l'atmosphère (mesures de concentrations, de flux, et variables météo) étaient accessibles ou pouvaient a priori être obtenues auprès des personnes impliquées dans ces mesures.

Un second jeu de données consistait en un suivi régulier (d'une à trois fois par semaine environ), sur une durée d'environ un an, des concentrations en nitrate dans la neige de surface à Dome C. Simultanément, le nitrate atmosphérique a été mesuré, et d'autres données (telles que des profils de concentration dans le manteau neigeux ou des mesures physiques de la neige) venaient compléter l'ensemble.

La mise en application d'une nouvelle démarche de modélisation, fondée sur des processus volumiques tels que la diffusion en phase solide, s'accordait a priori mieux de longues séries temporelles concernant peu de composés, plutôt que de courtes périodes avec une multitude d'espèces. Par ailleurs, l'environnement du plateau antarctique est sensiblement plus simple, au regard de la chimie de la neige, que l'environnement côtier et plus fortement anthropisé de Barrow. Le second jeu de données a donc semblé le plus adapté, et présentait également l'avantage de rester centré sur le nitrate qui était au cœur de la première partie de cette thèse, et dont nous connaissions déjà relativement bien les caractéristiques, au regard de la chimie de la neige.

3.2.2.2 Stratégie de modélisation

L'approche introduite par [Barret, 2011] semblait être une démarche bien adaptée à l'état des connaissances actuelles sur la chimie de la neige, et pouvait se transposer au nitrate pour lequel la solubilité dans la glace et le coefficient de diffusion ont fait l'objet d'études préalables. De plus, il était envisageable d'adjoindre au processus de diffusion en phase solide une fraction adsorbée à la surface, elle aussi déterminée par de précédentes études.

Ainsi, la stratégie de modélisation envisagée pour la seconde partie de cette thèse consistait à développer un modèle destiné à représenter les processus d'échange physico-chimiques entre l'air et la neige : diffusion en phase solide (faisant intervenir la solubilité d'équilibre thermodynamique au niveau de la couche périphérique du grain modélisé) et adsorption à la surface.

Le jeu de données portant sur le nitrate atmosphérique et dans la neige à Dome C présente un intérêt majeur, car il couvre à la fois le jour et la nuit polaire : durant l'hiver austral, la photochimie est inexistante et seuls les échanges physico-chimiques vont être à l'œuvre, permettant si nécessaire de "calibrer" ceux-ci séparément ; puis, durant l'été austral, la comparaison entre ce qui serait prévu par la modélisation de ces seuls échanges physico-chimiques d'une part, et les données d'autre part, pourrait permettre d'identifier la contribution de la photochimie sur l'évolution du nitrate.

Une première étape, ingrate mais nécessaire, a consisté à recueillir et à mettre en forme les données d'entrée nécessaires, ce qui a été laborieux pour la température de surface de la neige, car les données qui auraient été les plus faciles d'utilisation (mesures locales à résolution horaire) ne nous ont pas été accordées par l'équipe en charge de ces mesures. Le chapitre 4 détaille l'ensemble des données utilisées, ainsi qu'une étude bibliographique succincte des processus d'échange qui seront pris en compte dans le modèle. Le chapitre 5 présente le développement du modèle qui a suivi et les résultats obtenus.

Physico-chimie du nitrate à Dome C

Chapitre 4

Présentations des données disponibles et des processus envisagés

La seconde partie de cette thèse a été consacrée à la détermination des processus d'échange du nitrate entre l'air et la neige, à Dome C, en Antarctique (voir la topographie de ce continent sur la figure 4.1). Dans ce chapitre sont présentées les principales données utilisées (en premier lieu desquelles, les concentrations de nitrate dans l'air et dans la neige), ainsi que les processus physico-chimiques susceptibles d'intervenir dans les échanges air–neige, qui seront implémentés dans le modèle décrit au chapitre suivant : solubilisation et diffusion dans la matrice cristalline, adsorption à la surface des grains, et co-condensation.

4.1 Présentation des données utilisées

Dans le cadre du programme de recherche NITEDC élaboré et dirigé par Joël Savarino (LGGE), le nitrate a fait l'objet d'un suivi régulier sur le site de Dome C, depuis plusieurs années. Cela concerne le nitrate présent à la fois dans la neige et dans l'atmosphère, ce qui permet d'analyser la façon dont se déroulent les échanges entre ces deux compartiments.

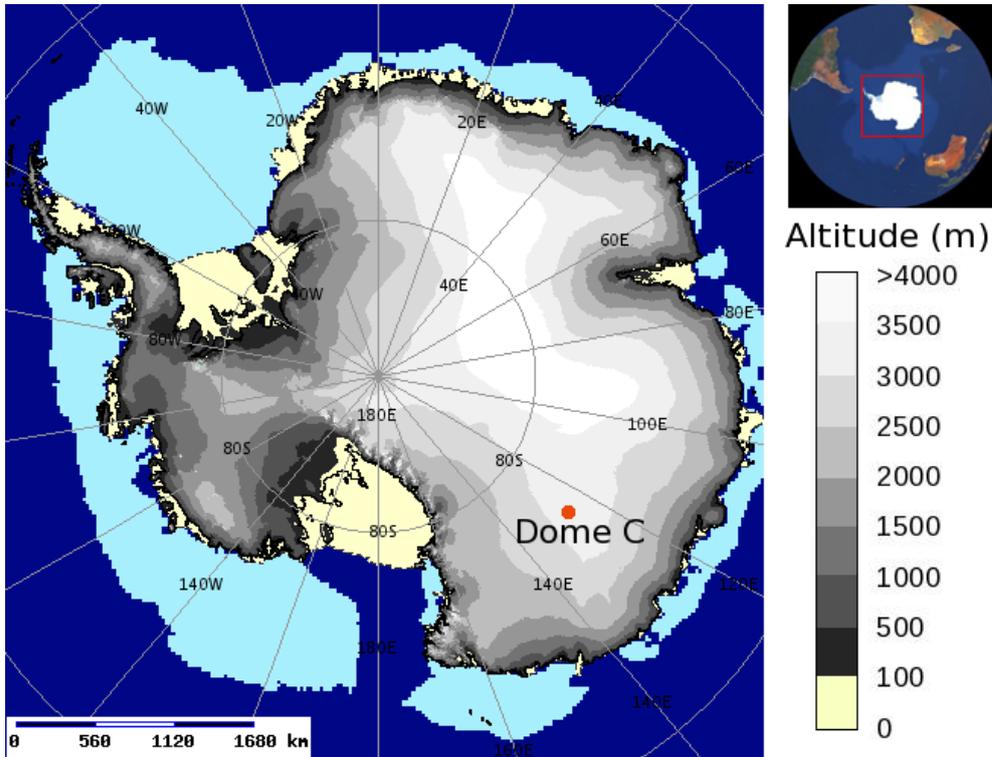


FIGURE 4.1 – Topographie du continent Antarctique, et localisation de la station franco-italienne de Dome C (point rouge). Les zones bleu clair représentent la moyenne des extensions de la banquise aux mois de janvier 1979–2007. Fond de carte : <http://nsidc.org>.

4.1.1 Nitrate de la neige à Dome C

4.1.1.1 Neige de surface, ou “skinlayer”

Le jeu de données le plus fourni consiste en un suivi des concentrations en nitrate de la neige de surface (ou “skinlayer”), correspondant aux $\sim 3 - 4$ premiers millimètres de neige obtenus en raclant la surface. Ces prélèvements ont été effectués de 2008 à 2010 par différentes personnes (présentes sur la seule saison d’été ou hivernants), à une fréquence allant d’une fois par jour à une fois par semaine environ (en moyenne un prélèvement tous les 2,7 jours, voir figure 4.2). Le nitrate est ensuite analysé par une méthode colorimétrique (voir une discussion sur l’intérêt de cette méthode dans Erbland [2011, p. 68] et une description de la technique d’analyse par McCormack *et al.* [1994]), avec une limite de détection de $0,5 \text{ ng}\cdot\text{g}^{-1}$ (ppbw) et une précision

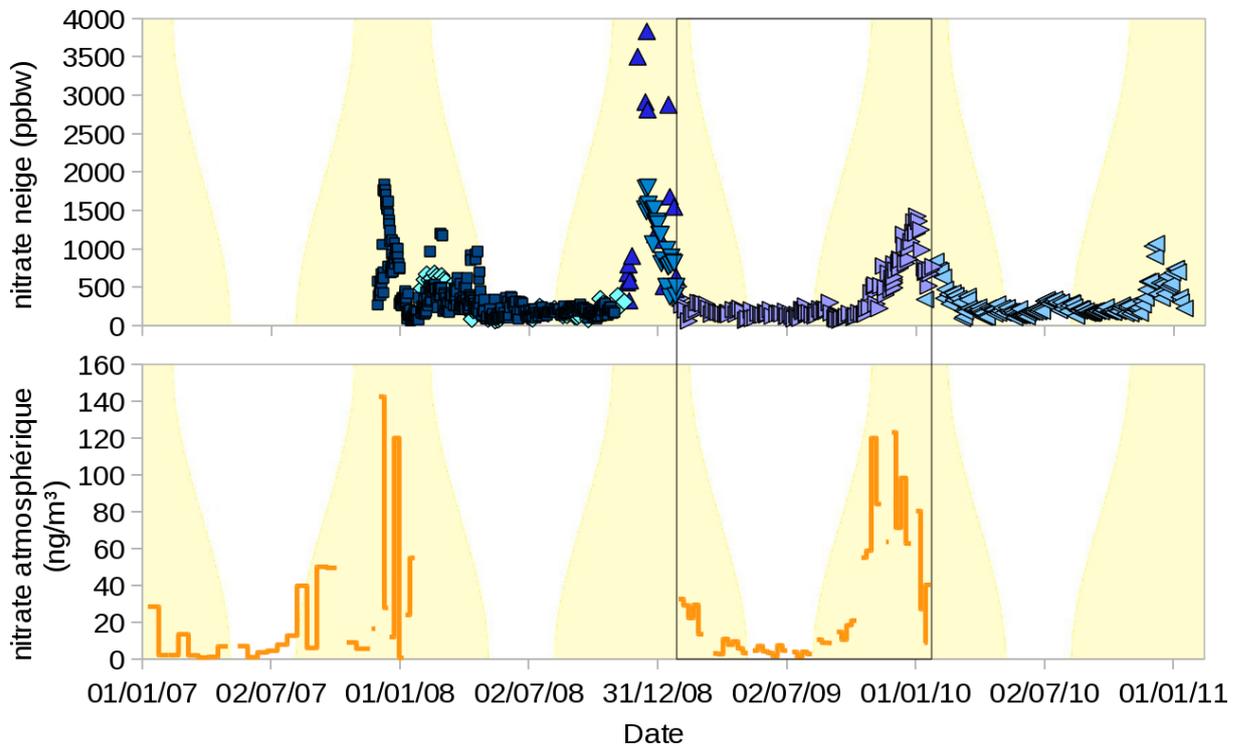


FIGURE 4.2 – Séries de données obtenues à Dome C : (partie supérieure) nitrate de la neige de surface (ou “skinlayer”) ; (partie inférieure) nitrate atmosphérique. La coloration jaune d’arrière-plan est proportionnelle à la durée des jours. Les différents cycles saisonniers représentés donnent un aperçu de la variabilité inter-annuelle. On remarque également un décalage temporel entre le pic estival de nitrate atmosphérique, qui est en avance sur celui observé dans la neige. La série temporelle étudiée par la suite a été encadrée, et est reprise sur la fig. 4.4.

inférieure à 3 % [Frey *et al.*, 2009].

Ce suivi annuel des concentrations révèle deux comportements bien distincts selon la période de l’année (voir figures 4.2 et 4.4) :

- pendant l’hiver austral, les concentrations en nitrate sont faibles et relativement constantes autour d’une valeur d’environ 180 ppbw ;
- pendant la période d’ensoleillement, la quantité de nitrate présent dans la neige de surface augmente considérablement, pour atteindre régulièrement des valeurs de 1000 à 1500 ppbw et ponctuellement plus.

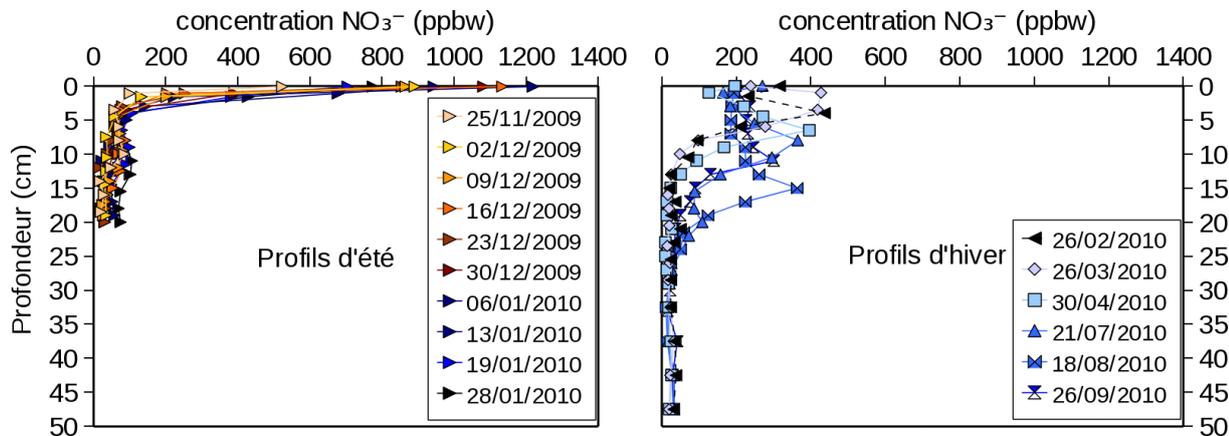


FIGURE 4.3 – Profils de concentration en nitrate dans la neige à Dome C, obtenus durant l'été (partie de gauche) et durant l'hiver (partie de droite).

4.1.1.2 Profils de concentration en nitrate

Des profils de concentration en nitrate ont également été réalisés régulièrement, environ une fois par mois l'hiver et une fois par semaine l'été. Ces profils permettent de constater que seuls les premiers centimètres du manteau neigeux présentent une concentration en nitrate élevée (quelques centaines de ppbw l'hiver, à plus de 1000 ppbw l'été, voir figure 4.3), tandis que celle-ci décroît rapidement jusqu'à des valeurs faibles, de l'ordre de 15 ppbw au-delà de 10 à 20 cm de profondeur [Röthlisberger *et al.*, 2002]. Ces profils semblent caractéristiques du plateau Antarctique, et ont déjà fait l'objet de publications : à Dome C [Röthlisberger *et al.*, 2000; Blunier *et al.*, 2005; Frey *et al.*, 2009], à Vostok [Gladysheva *et al.*, 2003] et à Dome F [Nakamura *et al.*, 2000].

4.1.2 Concentration atmosphérique en nitrate

Parallèlement aux mesures effectuées dans la neige, les concentrations atmosphériques en nitrate particulaire et en acide nitrique gazeux (regroupés sous le terme de nitrate atmosphérique) ont été obtenues à Dome C par filtrage d'air à haut volume (voir une description de la méthode dans Morin [2008, p. 217–222]). Le préleveur utilisé était positionné à approximativement 1 m au

dessus de la surface de la neige. Les concentrations atmosphériques en nitrate sont alors déduites en ramenant les quantités mesurées sur les filtres aux volumes d'air pompés. Les filtres utilisés sont en fibre de verre, et étaient changés à une fréquence approximativement hebdomadaire sur la période qui nous intéresse (de février 2009 à janvier 2010, voir figure 4.4). Une fois par mois environ, un filtre était destiné à d'autres mesures ne permettant pas de connaître simultanément les teneurs en nitrate, d'où des intervalles de temps non documentés (voir figures 4.2 et 4.4).

Durant l'année 2007/2008, des filtres de type Whatman 41 (acétate de cellulose) ont été ajoutés en série derrière les filtres en fibre de verre, dans le but de distinguer le nitrate particulaire (collecté par le filtre en fibre de verre) de l'acide nitrique gazeux, efficacement collecté par les filtres en acétate de cellulose ; contre toute attente, les filtres Whatman présentaient des concentrations en nitrate faibles ou nulles, indiquant donc que tout le nitrate atmosphérique ou presque est en fait retenu par le filtre en fibre de verre [Morin, 2008, p. 107]. Pour connaître la part représentée par l'acide nitrique, ces données issues de filtres peuvent être comparées à des données (non publiées pour l'instant, donc qui ne seront pas présentées ici) obtenues sur des tubes dénudeurs, qui permettent de collecter sélectivement l'acide nitrique gazeux [Bruno Jourdain et Michel Legrand, communication personnelle] ; ainsi, il apparaît que sur l'ensemble de la période considérée, l'acide nitrique représente en général plus de 90 % du nitrate atmosphérique, et jamais moins que 50 %. Ainsi, par la suite, les concentrations d'acide nitrique seront supposées égales aux concentrations en nitrate atmosphérique.

Au niveau des variations observées, de façon analogue aux concentrations en nitrate dans la neige de surface, les concentrations en nitrate atmosphérique présentent pendant l'hiver austral des valeurs faibles, avec des concentrations inférieures à typiquement 10 ng/m^3 . Durant l'été austral, en revanche, un pic atteignant des valeurs de $60\text{--}120 \text{ ng/m}^3$ est observé, en avance sur le pic de concentration de la neige de surface. Cette variabilité saisonnière des concentrations en nitrate atmosphérique a déjà été reportée par Frey *et al.* [2009].

4.1.3 Propriétés physiques de la neige à Dome C

4.1.3.1 Température de la neige de surface

L'interprétation des concentrations dans la neige et dans l'air au travers des échanges pouvant avoir lieu entre ces deux compartiments nécessite de connaître précisément la température de ces différents systèmes. La température de la neige de surface est une variable difficile à mesurer in-situ, car les sondes de température sont elles-même affectées par le rayonnement solaire, ce qui fausse les mesures [Brandt et Warren, 1997]. En revanche, la température peut-être dérivée du bilan d'énergie à la surface, qui peut lui même être déterminé par des mesures locales de flux IR, ou être recalculé par modélisation et validé par les observations satellites.

Mesures directes du réseau BSRN À Dome C, des installations mises en place par l'équipe italienne de l'ISAC/CNR (Institut des Sciences de l'Atmosphère et du Climat du Centre National de la Recherche italienne) et faisant de plus partie du BSRN (Baseline Surface Radiation Network) mesurent en continu les densités de flux radiatifs (en W/m^2) montant et descendant, aux grandes longueurs d'onde (IR). En connaissant l'émissivité de la neige ε , il est alors possible de déduire de ces mesures la température de surface T_s (en Kelvin) via la loi de Stefan-Boltzmann prise dans le cas d'un "corps gris" :

$$J_{\text{LW}\uparrow} = \varepsilon\sigma T_s^4 + (1 - \varepsilon)E_{\text{LW}\downarrow} \quad (4.1)$$

où $J_{\text{LW}\uparrow}$ est l'émittance apparente de la neige (i.e. la densité de flux montant) en grandes longueurs d'onde, σ la constante de Stefan-Boltzmann ($\sigma = 5,671 \times 10^{-8} \text{ W}\cdot\text{m}^{-2}\cdot\text{K}^{-1}$ [Seinfeld et Pandis, 1998]) et $E_{\text{LW}\downarrow}$ l'éclairement (i.e. la densité de flux descendant) en grandes longueurs d'onde. L'émissivité de la neige dépend, rigoureusement, de la taille des grains, de la densité de la neige, de la teneur en eau liquide et de la température; dans l'IR, à Dome C, elle peut être prise égale à 0,98 ou 0,99 [Ghislain Picard, communication personnelle].

Malheureusement, seules les données de flux radiatif descendant sont mises à disposition par le BSRN, tandis que les données de flux montant collectées par l'ISAC ne sont pas ouvertement

distribuées ; elles ne nous ont été communiquées que pour une période de 4 mois (de novembre 2009 à février 2010), qui ne recouvre donc que 3 mois de la période où les données de nitrate atmosphérique et neigeux sont simultanément disponibles (de février 2009 à janvier 2010) ; les températures de surface de la neige obtenues grâce à ces données n'ont donc pas été utilisées directement, mais ont néanmoins présenté un intérêt par la suite, car elles ont permis de contrôler les valeurs utilisées, obtenues par modélisation (voir ci-après), et d'effectuer un test de sensibilité sur cette variable d'entrée.

Température de surface modélisée Afin de remédier à ce manque de données de terrain, il nous a été possible de disposer de la température de surface de la neige reconstruite grâce à un modèle de complexité intermédiaire, décrit dans Picard *et al.* [2009] ; ces données, qui couvrent toute la période modélisée, nous ont été personnellement communiquées par Ghislain Picard (LGGE). Brièvement, ce modèle utilise en entrée des données météo issues de réanalyses (ERA-Interim), pour en déduire le flux radiatif arrivant à la surface ; par la suite, le profil de température dans la neige est reconstruit grâce un modèle annexe de transfert thermique, et le flux radiatif émis par la surface dans le domaine des micro-ondes est calculé ; enfin, la propagation de ce rayonnement micro-ondes jusqu'au sommet de l'atmosphère est à son tour déterminée, permettant une comparaison avec les mesures satellitaires existantes (étape d'assimilation de données) ; certains paramètres internes au modèle tels que ceux décrivant la physique du manteau neigeux peuvent, si besoin, être ajustés pour améliorer la qualité des résultats obtenus.

Dans ce modèle, le manteau neigeux est constitué de 40 couches dont l'épaisseur augmente logarithmiquement avec la profondeur. La couche la plus en surface est à une profondeur absolue de 3 mm. La température modélisée pour cette couche, assimilée à la température de surface, est donnée à une fréquence horaire par le modèle (voir figure 4.4).

4.1.3.2 SSA du manteau neigeux à Dome C

Pour compléter la description physique de la neige de Dome C, la connaissance de la SSA est nécessaire, car elle détermine la surface d'échange air-neige, ainsi que le rayon moyen des

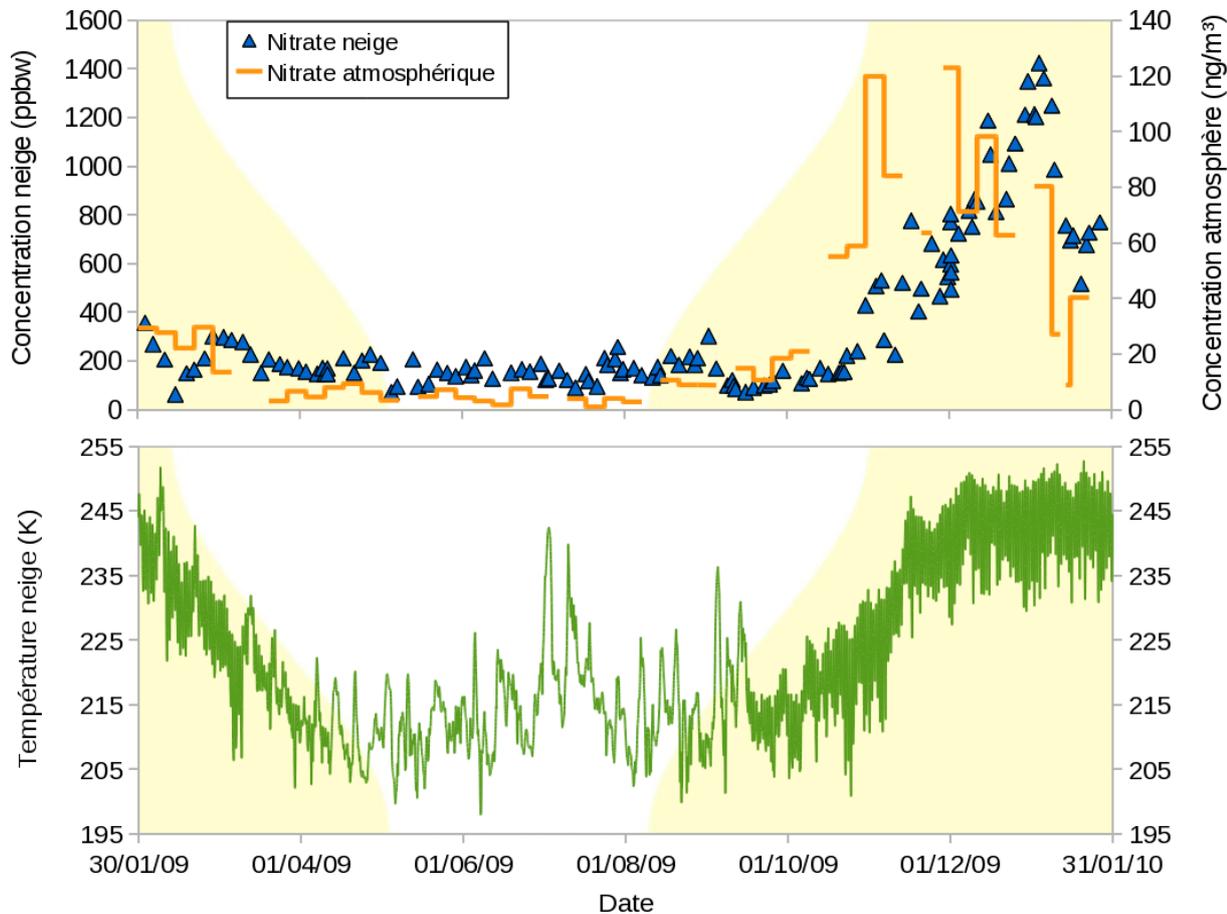


FIGURE 4.4 – Évolution temporelle de la concentration en nitrate dans la neige de surface (triangles bleus) et dans l’atmosphère (traits oranges) à Dome C (partie supérieure). Température de surface de la neige obtenue par modélisation (partie inférieure).

grains. Une étude récente, publiée par Gallet *et al.* [2011], a montré une décroissance progressive de la SSA entre la proche surface (valeur moyenne de $38,1 \text{ m}^2.\text{kg}^{-1}$ sur le premier centimètre) et la profondeur de 70 cm jusqu’à laquelle étaient effectuées les mesures (valeur moyenne de $13,6 \text{ m}^2.\text{kg}^{-1}$ à cette profondeur).

Le protocole expérimental permettant de mesurer la SSA utilisé par Gallet *et al.* [2011] (et décrit par Gallet *et al.* [2009]) mobilise partiellement la neige via l’utilisation d’un emporte-pièce cylindrique permettant de prélever un échantillon, qui est ensuite introduit dans un support placé sous l’appareil de mesure. Un autre appareil de mesure, POSSUM, développé plus récemment

[Arnaud *et al.*, 2011] permet de mesurer la SSA de la surface sans mobilisations de la neige, et indiquerait des valeurs sensiblement supérieures à celles publiées, jusqu'à $\sim 70 \text{ m}^2 \cdot \text{kg}^{-1}$ [Nicolas Champollion, communication personnelle]; la sensibilité à ce paramètre pourra donc être testée par la suite sur la base de ces valeurs.

4.2 Processus d'échange physico-chimiques

Pour pouvoir prédire la composition de la neige en fonction de la composition de l'air (ou inversement), il est nécessaire de comprendre les interactions existant entre les gaz trace et la neige; le principal but de cette étude était donc d'identifier les processus d'échange physico-chimiques entre l'air et la neige, afin d'aboutir à une paramétrisation de la fonction de transfert entre ces deux compartiments qui puisse, par exemple, servir de base à un modèle de chimie de la neige plus complet (intégration d'autres espèces chimiques, prise en compte de la réactivité en phase gaz, etc.).

Pour cela, plusieurs processus "unitaires" peuvent être a priori envisagés :

- la solubilisation de l'acide nitrique dans le volume de la glace (processus intervenant à la surface des grains), qui va être suivie de sa diffusion dans la matrice cristalline ;
- l'adsorption à la surface des grains de neige ;
- la co-condensation du nitrate conjointement au métamorphisme qui, contrairement aux deux premiers processus, suppose une évolution morphologique de la neige.

Une étude bibliographique de ces processus est maintenant présentée.

4.2.1 Solubilisation et diffusion

La solubilisation et la diffusion de l'acide nitrique dans la glace ont été étudiées en exposant des monocristaux de glace à de l'acide nitrique gazeux pendant plusieurs jours, puis en découpant des tranches de glace et en analysant leurs compositions afin de déterminer le profil de concentration. Dans un second temps, la solubilité d'équilibre et la diffusivité ont été déterminées en faisant coïncider les profils expérimentaux et théoriques. Deux groupes de travail ont

ainsi étudié la diffusion de HNO_3 :

- les premiers [Dominé et Thibert, 1995; Thibert et Dominé, 1998] ont ainsi réalisé plusieurs expériences à des températures et pressions partielles variées (voir figure 4.5), et ont proposé une loi semi-empirique reliant la solubilité d'équilibre à la température et à la pression partielle d' HNO_3 , et une seconde loi reliant la diffusivité à la température ;
- les seconds [Sommerfeld *et al.*, 1998a], ont tenté de reproduire ces résultats, mais leurs diverses expériences ont été probablement contaminées, comme ils l'ont eux-mêmes reconnu.

Malgré ces contaminations (affectant principalement la surface du cristal de glace, donc la valeur de solubilité à l'équilibre thermodynamique), Sommerfeld *et al.* [1998a] ont estimé que leur valeur de diffusivité effective maximale était environ un ordre de grandeur plus faible que celui déterminé par le premier groupe. Il s'en est suivi une controverse entre ces deux groupes de travail [Dominé et Thibert, 1998; Sommerfeld *et al.*, 1998b] dont les arguments respectifs ont été particulièrement bien synthétisés par Huthwelker *et al.* [2006, pages 1409–1410]. Ce débat n'a, semble-t-il, pas débouché sur un consensus, et aucune étude n'a été refaite à ce sujet.

Malgré les incertitudes demeurant sur ces valeurs expérimentales, les résultats obtenus par Thibert et Dominé [1998] semblent les plus fiables, car contrairement à Sommerfeld *et al.* [1998a] leurs expériences n'ont apparemment pas subies de contaminations. De plus, Thibert et Dominé [1998] ont précisé des incertitudes pour leurs résultats, de ± 20 % pour la solubilité d'équilibre et de ± 60 % pour la diffusivité, permettant donc d'effectuer des tests de sensibilité sur ces paramètres.

Les valeurs retenues par la suite sont donc, pour la solubilité d'équilibre $X_{\text{HNO}_3}^0$ (en fraction molaire) :

$$X_{\text{HNO}_3}^0 = 2,37 \times 10^{-12} \exp(3532, 2/T) (P_{\text{HNO}_3})^{1/2,3} \quad (4.2)$$

et pour le coefficient de diffusion D (en $\text{cm}^2 \text{s}^{-1}$) :

$$D = 1,37 \times 10^{-2610/T} \quad (4.3)$$

avec T la température en Kelvin et P_{HNO_3} la pression partielle en Pa [Thibert et Dominé, 1998].

Les expériences ont été réalisées à des températures comprises entre -8 et -35 °C, tandis que les températures considérées à Dome C sont souvent inférieures (voir figures 4.4 et 4.5); de même, les pressions partielles d'acide nitrique mesurées sont 2 à 3 ordres de grandeur plus faibles à Dome C que pour les expériences menées par Thibert et Dominé [1998] (voir figure 4.5); l'extrapolation rendue nécessaire de ces lois empiriques pourrait donc être une source d'incertitude supérieure à celle données ci-dessus.

4.2.2 Adsorption d'HNO₃ sur la glace

L'adsorption de HNO₃ à la surface de la glace a été étudiée au travers d'un nombre plus important de travaux, donnant chacun des éclairages complémentaires sur ce processus, et avec des conclusions plus ou moins convergentes. Des compilations de ces études ont déjà été réalisées, notamment celle d'Abbatt [2003, pages 4787–4789] et de Huthwelker *et al.* [2006, pages 1426–1428], et seuls les aspects les plus importants de ces études seront présentés ici.

4.2.2.1 Historique des études

L'étude des interactions air–neige a débuté vers la fin des années 1980 dans le but de mieux comprendre, qualitativement et quantitativement, le rôle que pouvaient avoir les nuages stratosphériques polaires sur la capture de gaz acides et réactifs tels que HCl, HBr ou HNO₃. Les premiers travaux effectués sur l'acide nitrique [Leu, 1988; Hanson, 1992] visaient donc plus spécifiquement à une détermination du coefficient de collage (γ)¹ pour des conditions stratosphériques, i.e. notamment à des températures très faibles, souvent proches de ou inférieures à 200 K. Les résultats de ces études ont indiqué des valeurs de γ élevées, typiquement supérieures à 0,3, révélatrices d'une forte affinité entre HNO₃ et la glace. Néanmoins, l'intérêt de ces résultats reste limité pour la présente application, car les protocoles expérimentaux ne permettaient pas de connaître la pression partielle en acide nitrique [Leu, 1988], ou faisaient appel à des pressions

1. Le coefficient de collage est défini comme le rapport du flux de molécules sortant sur le flux entrant; un coefficient similaire, noté α et appelé coefficient d'accommodation, est défini comme le rapport du nombre de molécules collectées par la phase condensée sur laquelle l'adsorption a lieu sur le nombre total de molécules arrivant à la surface.

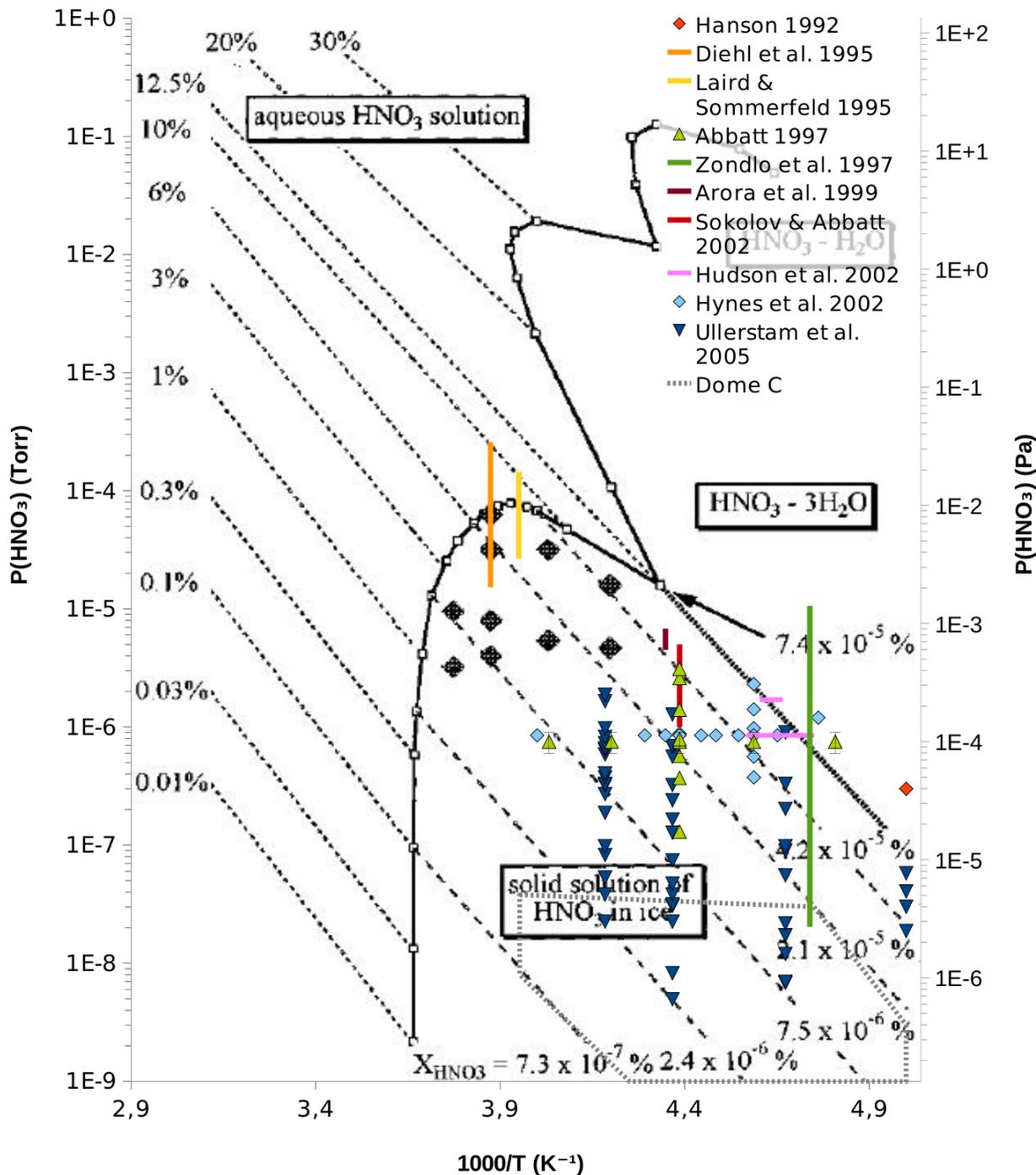


FIGURE 4.5 – Diagramme de phase de HNO₃, repris de [Thibert et Dominé, 1998]. Les courbes d'iso-solubilités (en fraction molaire) en phase aqueuse et solide (glace) sont indiquées par les lignes pointillées et tiretées. Les diamants gris foncé correspondent aux expériences de diffusion de [Thibert et Dominé, 1998]. Sur cette figure ont été ajoutés en couleur les conditions expérimentales de plusieurs études d'adsorption de HNO₃ sur la glace, à comparer notamment avec la frontière (pointillés resserrés) entre le domaine de la glace et celui du NAT (HNO₃·3H₂O) : diamant rouge-orangé : [Hanson, 1992] ; ligne orange : [Diehl *et al.*, 1995] ; ligne jaune : [Laird et Sommerfeld, 1995] ; triangles vert clair : [Abbatt, 1997] ; ligne verte : [Zondlo *et al.*, 1997] ; ligne bordeaux : [Arora *et al.*, 1999] ; ligne rouge : [Sokolov et Abbatt, 2002] ; lignes rose : [Hudson *et al.*, 2002] ; diamant bleu clair : [Hynes *et al.*, 2002] ; triangles inversés bleus : [Ullerstam *et al.*, 2005]. L'enveloppe approximative des conditions pouvant être observées à Dome C a été figurée par le cadre tireté gris.

partielles trop élevées, pour lesquelles l'acide nitrique est stable sous forme d'hydrate [Hanson, 1992]. Dans les conditions troposphériques étudiées, les hydrates ne sont pas stables, et seule une solution solide peut exister (voir figure 4.5).

Des progrès ont ensuite été accomplis dans deux directions :

- d'une part, la topologie du diagramme de phase du nitrate, i.e. les zones de stabilité d' HNO_3 sous ses différentes formes a été affinée, et notamment la frontière entre la glace et les hydrates mieux définie [Hanson et Mauersberger, 1988; Worsnop *et al.*, 1993; Wooldrige *et al.*, 1995];
- d'autre part, plusieurs études d'adsorption ont été menées successivement par différents groupes, en étant réalisées dans des gammes de températures et de pressions variées permettant, in fine, de déduire des lois empiriques donnant la couverture surfacique en acide nitrique en fonction de la température et de la pression.

4.2.2.2 Protocoles expérimentaux

Les études de l'adsorption de l'acide nitrique sur la glace ont fait principalement appel à deux dispositifs expérimentaux :

- le plus utilisé est celle d'un tube aux parois recouvertes de glace, avec un flux continu de gaz circulant dedans [Leu, 1988; Hanson, 1992; Abbatt, 1997; Arora *et al.*, 1999; Hynes *et al.*, 2002; Sokolov et Abbatt, 2002; Ullerstam *et al.*, 2005];
- le second, constitué d'une cellule de Knudsen, a été utilisé à deux reprises [Zondlo *et al.*, 1997; Hudson *et al.*, 2002].

Deux méthodes de formation de la glace sur les parois du réacteur ont été employées :

- soit par condensation de vapeur d'eau [Leu, 1988; Hanson, 1992; Zondlo *et al.*, 1997; Hudson *et al.*, 2002];
- soit par congélation d'un film d'eau [Abbatt, 1997; Hynes *et al.*, 2002; Sokolov et Abbatt, 2002; Ullerstam *et al.*, 2005].

Afin de déterminer si les études comportant un film de glace (qu'il soit formé par congélation ou par condensation) pouvaient s'appliquer à des particules, Arora *et al.* [1999] ont utilisé des micro-particules de glace, et ont montré que l'adsorption à leur surface était quantitativement similaire aux autres études. Parmi toutes ces études, seule celle de Hudson *et al.* [2002] comporte une détermination de la surface de glace exposée au flux de gaz, tandis que tous les autres auteurs ont considéré que la surface de glace était égale à la surface géométrique. Hudson *et al.* [2002] ont cependant déterminé que la surface de la glace était, pour leurs expériences, environ deux fois plus grande que la surface géométrique. Une étude a également été spécifiquement menée par Leu *et al.* [1997] pour déterminer la morphologie et la surface spécifique de films de glace déposés par condensation. Cette étude a montré que le rapport entre la surface de glace et la surface géométrique pouvait varier fortement, notamment en fonction de la quantité de glace déposée et de la température (d'autant plus élevé que la température est basse); à 196 K, les ratios déterminés allaient ainsi de 1,2 à 9,3. Hormis dans l'étude de Hudson *et al.* [2002], ce facteur n'a été pris en compte dans aucune autre étude, et est donc une source d'erreur non négligeable.

4.2.2.3 Adsorption et domaines de stabilité

Parmi les différentes études menées sur l'adsorption de l'acide nitrique sur la glace, certaines ont été effectuées dans la zone de stabilité des hydrates (notamment du tri-hydrate, ou NAT)[Hanson, 1992] ou à proximité de la frontière entre la glace et les hydrates [Abbatt, 1997; Zondlo *et al.*, 1997; Hynes *et al.*, 2002; Hudson *et al.*, 2002], ou encore dans le domaine de stabilité d'une solution liquide [Diehl *et al.*, 1995; Laird et Sommerfeld, 1995](voir figure 4.5).

Les hydrates ayant des barrières à la nucléation élevées, il peut également exister des solutions surfondues dans le domaine de stabilité des hydrates (voir par exemple [Wooldridge *et al.*, 1995; Hudson *et al.*, 2002]). L'adsorption se déroule alors très différemment selon la forme sous laquelle HNO_3 va se trouver. Hudson *et al.* [2002] ont ainsi observé trois comportements distincts :

- une adsorption “limitée” (obtention d'une surface saturée) dans le domaine de stabilité de

- la glace ;
- une adsorption “illimitée”, lorsqu’une solution surfondue peut se former ;
- une adsorption intermédiaire entre ces deux types, qui semble limitée mais avec des quantités adsorbées importantes et une saturation atteinte au bout d’un temps prolongé : cette situation est observée lorsqu’un hydrate est stable mais qu’une solution surfondue ne peut se former.

Les résultats obtenus dans ces différentes situations sont donc à interpréter séparément, ce qui n’a pas toujours été le cas [Hudson *et al.*, 2002]. Dans les conditions troposphériques (au niveau du sol et du manteau neigeux) à Dome C, les conditions de pression et de température sont telles que les hydrates ne sont jamais favorisés, donc seuls les résultats obtenus bien à l’intérieur du domaine de stabilité de la glace sont pertinents ici (voir figure 4.5).

4.2.2.4 Dissociation de l’acide nitrique

Une question assez largement débattue dans ces différentes études était de savoir si l’acide nitrique adsorbé à la surface de la glace se trouvait dissocié ou pas. Pour tenter de répondre à cette question, Zondlo *et al.* [1997] ont ajouté une spectrométrie infrarouge à leur dispositif expérimental, et ont montré la présence de pics caractéristiques du nitrate dont l’intensité augmentait avec le temps d’exposition de la glace au flux d’acide nitrique. Ce résultat est néanmoins délicat à interpréter dans la mesure où ces auteurs ont travaillé “à cheval” sur la frontière entre la glace et le NAT (voir figure 4.5), et il n’est pas exclu que ces mesures spectrales, censées correspondre au domaine de la glace, soient en fait prises sur des solutions surfondues. Cette hypothèse est d’autant plus probable au vu des résultats de Hudson *et al.* [2002], qui ont également analysé la surface de la glace par spectrométrie infrarouge : ils ont distingué trois régions du diagramme d’ NHO_3 (glace stable, NAT stable, solution surfondue) et montrent que le spectre obtenu lorsque la glace est stable ne présente pas de pic du nitrate marqué, tandis que les pics obtenus pour la solution surfondue sont très similaires à ceux obtenus par Zondlo *et al.* [1997].

Une étude récente, menée par Křepelová *et al.* [2010], a combiné deux techniques d’analyse

par rayons X (XPS et NEXAFS) pour analyser la forme sous laquelle se trouve l'acide nitrique adsorbé à la surface de la glace. Ces auteurs ont observé que lorsque la pression partielle d' HNO_3 est suffisamment faible pour correspondre au domaine de stabilité de la glace, le spectre NEXAFS de sa surface comportant de l'acide nitrique adsorbé est équivalent à une combinaison linéaire entre les spectre de la glace pure et d'une solution d'acide nitrique (i.e. obtenue avec des pressions partielles d' HNO_3 élevées) ; ils estiment ainsi qu'environ 20 % (au maximum) des molécules d'eau présentes dans le volume examiné (quelques nanomètres d'épaisseur) interviennent dans l'hydratation du nitrate.

4.2.2.5 Isothermes d'adsorption

L'ensemble des études menées sur l'adsorption du nitrate sur la glace a permis d'aboutir à une bonne couverture de la zone de stabilité de la glace dans le diagramme de phase de l'acide nitrique (voir figure 4.5). Les différentes séries de mesures de couverture surfacique en fonction de la température et de la pression partielle montrent une évidente dispersion (voir figure 4.6) ; de plus, les différents auteurs ont également essayé de faire coïncider leurs données respectives avec des isothermes d'adsorption (isothermes de Langmuir dissociatif (e.g. [Hynes *et al.*, 2002]) ou non dissociatif (e.g. [Ullerstam *et al.*, 2005]), isotherme “multicouche” de Frenkel–Halsey–Hill (FHH) [Hudson *et al.*, 2002], etc.) dont les allures en fonction de la température et/ou de la pression peuvent être assez différentes les unes des autres.

Parmi les différentes études précitées, celle menée par [Ullerstam *et al.*, 2005] s'est placée aux pressions partielles les plus faibles (notamment dans la gamme 10^{-6} – 10^{-5} Pa, voir figures 4.5 et 4.6), pour lesquelles la couverture surfacique est inférieure à la couverture surfacique à saturation, permettant ainsi de mieux contraindre l'allure des isothermes d'adsorption. Cette dernière étude a de plus fait l'objet d'une ré-analyse par Cox *et al.* [2005], qui ont modélisé l'adsorption sur la glace en vue de reproduire les résultats expérimentaux. Ces deux études couplées convergent à montrer qu'un isotherme de Langmuir non dissociatif est le plus approprié pour décrire l'adsorption de l'acide nitrique sur la glace.

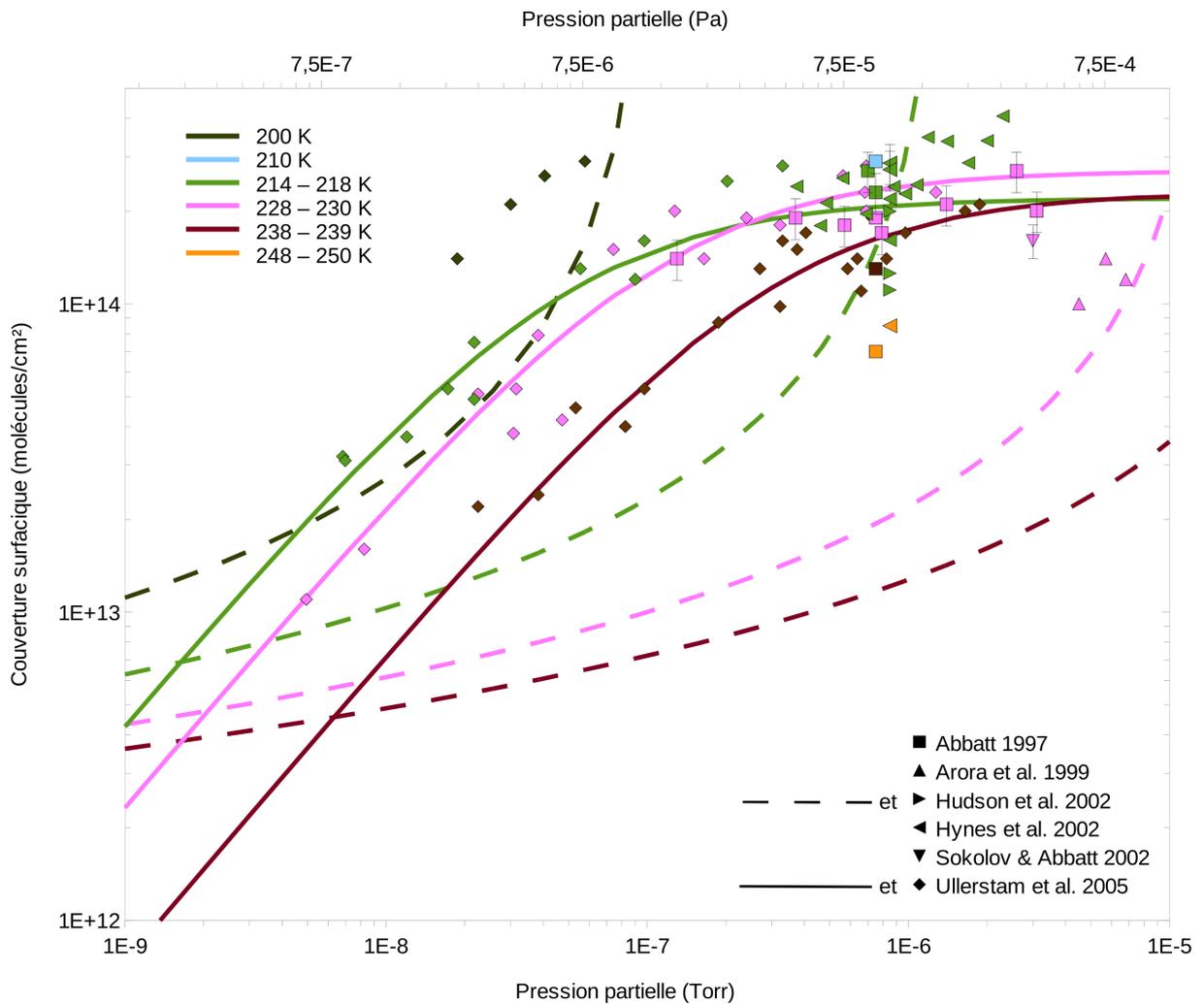


FIGURE 4.6 – Couverture surfacique de HNO_3 sur la glace (en molécules/cm²) en fonction de sa pression partielle. Les couleurs correspondent à différentes températures, comme légendé sur la figure. Carrés : [Abbatt, 1997]; triangles : [Arora *et al.*, 1999]; triangles pointant vers la droite : [Hudson *et al.*, 2002]; triangles pointant à gauche : [Hynes *et al.*, 2002]; triangles inversés : [Sokolov et Abbatt, 2002]; diamants : [Ullerstam *et al.*, 2005]. Les courbes tracées en traits tiretés et pleins correspondent aux isothermes multicouches (FHH) et de Langmuir non dissociatif proposés par Hudson *et al.* [2002] et Sokolov et Abbatt [2002], respectivement. Figure inspirée de Huthwelker *et al.* [2006].

Une récente compilation des données de cinétique et de photochimie hétérogène menée par Crowley *et al.* [2010] a également donné lieu à une analyse d'ensemble de ces travaux, pour aboutir à une recommandation basée sur les conclusions de l'étude de Cox *et al.* [2005]. Cette compilation a été pilotée par un comité d'évaluation des données de cinétique des gaz de l'IUPAC, et fait donc référence à l'heure actuelle.

L'adsorption d' HNO_3 sur la glace sera donc par la suite paramétrée en suivant ces recommandations [Crowley *et al.*, 2010, page 9094], i.e. la fraction de couverture surfacique, θ sera prise égale à :

$$\theta = \frac{N}{N_{\max}} = \frac{K_{\text{LangC}}[\text{HNO}_3]}{1 + K_{\text{LangC}}[\text{HNO}_3]} \quad (4.4)$$

$$N_{\max} = 2,7 \times 10^{14} \text{ molécules cm}^{-2}$$

$$K_{\text{LangC}} = K_{\text{LinC}}/N_{\max}$$

$$K_{\text{LinC}} = 7,5 \times 10^{-5} \exp(4585/T) \text{ cm}$$

avec N la couverture surfacique (en molécules cm^{-2}), N_{\max} la couverture surfacique maximale, T la température (en Kelvin) et $[\text{HNO}_3]$ la concentration d'acide nitrique dans la phase gaz (en molec.cm^{-3}). Cette paramétrisation est préconisée pour des températures comprises entre 214 et 240 K [Crowley *et al.*, 2010, page 9094], et son utilisation pour contraindre l'adsorption à Dome C nécessitera donc une extrapolation, tant pour des températures plus faibles (jusqu'à ~ 200 K) que plus élevées (jusqu'à ~ 250 K). Afin de montrer les conséquences de ces extrapolations, la dépendance en température de cette paramétrisation de l'adsorption a été étudiée et est présentée en annexe (voir page 179).

4.2.2.6 Conclusions : quelles incertitudes sur l'adsorption ?

Pour conclure au sujet de ces études, l'existence d'une paramétrisation "labellisée IUPAC" ne doit pas faire oublier les principales incertitudes pesant sur les différentes études prises en

compte dans la compilation de Crowley *et al.* [2010] et à l'origine de cette paramétrisation :

- d'une part, les valeurs de couverture surfacique déterminées pour de la glace obtenue par condensation (comme c'est le cas dans l'étude menée par Ullerstam *et al.* [2005] et sur laquelle repose principalement la paramétrisation recommandée par Crowley *et al.* [2010]) sont susceptibles d'avoir été notablement surestimées si la surface de glace formée était supérieure à la surface géométrique, ce qui semble généralement être le cas (voir page 132) ;
- d'autre part, les expériences d'adsorption s'appuient sur l'hypothèse que l'acide nitrique prélevé par la surface de la glace se trouve intégralement adsorbé, et que la diffusion n'a pas lieu sur la durée restreinte des expériences ; or, si la diffusion est effectivement lente aux faibles températures des expériences considérées, la solubilité est elle accrue à basse température, et il n'est donc pas exclu (voire même probable) qu'une fraction de l'acide nitrique prélevé par la glace soit absorbé ou solubilisé dans le volume de la glace ; une forte porosité ainsi que la présence de joints de grains peut avoir favorisé la diffusion de l'acide nitrique dans la matrice cristalline ; et si une part du HNO_3 prélevé par la glace était dans le volume, cela aura également entraîné une surestimation de la couverture surfacique calculée.

La quantification a posteriori d'une éventuelle fraction absorbée ou solubilisée dans le volume est extrêmement difficile, car elle dépend de la structure microphysique des glaces formées dans ces expériences (porosité, taille des grains, etc.), qui n'a pas été caractérisée. Cette question de l'importance relative des phénomènes surfaciques et volumiques a également été soulevée dans les études menées sur l'adsorption de l'acide chlorhydrique (HCl) sur la glace, qui a fait l'objet d'un plus grand nombre d'expériences qu' HNO_3 . En particulier, Huthwelker *et al.* [2004] ont montré qu'au delà d'une période initiale assez brève durant laquelle les phénomènes surfaciques prédominent, la contribution des processus de type diffusifs prend rapidement de l'importance et doit donc être prise en compte dans l'analyse des résultats. Plus généralement, toutes les incertitudes pesant sur

ces études d'adsorption d'HCL a fait l'objet d'une synthèse par Huthwelker *et al.* [2006, p. 1413–1417] et peuvent être transposées au cas de l'acide nitrique, car l'affinité de ces deux molécules avec la glace présente de fortes similitudes.

Une illustration extrêmement simpliste, et uniquement destinée à aider à la compréhension de ces incertitudes, a été proposée en annexe A.3.

4.2.3 Co-condensation

Le phénomène de co-condensation, qui consiste, rappelons-le, en une condensation conjointe de la vapeur d'eau et des gaz trace présents dans l'air environnant la particule, a été régulièrement invoqué dans de précédentes publications, mais seul un petit nombre d'études se sont attachées à une caractérisation plus précise (qualitative ou quantitative) de ce processus, et ces travaux n'ont concerné que quelques composés chimiques : H₂O₂ [Sigg *et al.*, 1992; Jacob et Klockow, 1993; McConnell *et al.*, 1997b] HCl [Dominé *et al.*, 1995; Dominé et Thibert, 1995, 1996; Xueref et Dominé, 2003; Dominé et Rauzy, 2004] et HNO₃ [Dominé et Thibert, 1996; Thibert et Dominé, 1998; Ullerstam et Abbatt, 2005].

Ces différentes études ont montré qualitativement que la concentration observée dans la neige ou la glace pouvait, dans certains cas, s'expliquer par un mécanisme d'incorporation *cinétique* tel que la co-condensation, au contraire de processus *thermodynamique* tel que la solubilisation en phase solide.

Il a d'abord été suggéré que la co-condensation aboutit à des fractions molaires dans la phase solide égales à celles de la phase gaz : $X_i = P_i/P_{\text{H}_2\text{O}}$. Cette formulation a été affinée par la suite, en s'appuyant sur la théorie cinétique des gaz [Dominé *et al.*, 1995] :

$$X_i = \frac{P_i}{P_{\text{H}_2\text{O}}} \frac{\alpha_i}{\alpha_{\text{H}_2\text{O}}} \sqrt{\frac{M_{\text{H}_2\text{O}}}{M_i}} \quad (4.5)$$

où P_i est la pression partielle du gaz considéré, $P_{\text{H}_2\text{O}}$ la pression partielle de vapeur d'eau (cf. équation 1.2), α_i son coefficient d'accommodation et M_i sa masse molaire.

Plus spécifiquement, pour l'acide nitrique, Dominé et Thibert [1996] et Thibert et Dominé [1998] ont montré, en prenant des valeurs typiques des conditions de formation, que la glace formée dans l'atmosphère (troposphère ou stratosphère) par co-condensation était sursaturée par rapport à l'équilibre thermodynamique. Des mesures effectuées sur de la neige fraîche au Groenland ont effectivement révélé une telle sursaturation, mais cependant, Dominé et Thibert [1996] ont indiqué que la composition de cette neige était différente de celle prédite par l'équation 4.5.

Une étude expérimentale menée par Ullerstam et Abbatt [2005] sur l'incorporation de l'acide nitrique dans un cristal en cours de croissance a révélé une relation non linéaire entre la concentration et la pression partielle, avec une dépendance selon une loi puissance en $P_{\text{HNO}_3}^{0,56}$; cette dépendance se justifierait par la dissociation de l'acide lors de la co-condensation (qui donnerait rigoureusement une puissance 0,5) et est également proche de la dépendance de la solubilité d'équilibre à la pression (puissance de $1/2, 3 \sim 0,43$, cf. équation 4.2). L'incertitude sur le facteur de la loi puissance reste cependant élevée, car Ullerstam et Abbatt [2005] ont fait des séries d'expériences à quatre pressions partielles différentes, dont trois très proches, donc leur régression linéaire s'appuie essentiellement sur deux valeurs. Les expériences menées par Ullerstam et Abbatt [2005] ont également indiqué que la concentration obtenue dans la glace ne dépendait pas de la vitesse de croissance, qui est directement reliée à la pression partielle de vapeur d'eau. Cette étude infirme donc doublement l'équation 4.5, mais nécessiterait d'être confirmée notamment en explorant une gamme de pression partielles plus étendue et avec plus de points de mesure.

Ce dernier processus de co-condensation, malgré les incertitudes liées au peu de caractérisation dont il a fait l'objet jusqu'à maintenant, s'est révélé être déterminant pour la modélisation des échanges physico-chimiques du nitrate dont l'étude fait l'objet du dernier chapitre, présenté maintenant.

Chapitre 5

Modélisation des échanges physico-chimiques du nitrate à Dome C

Ce chapitre présente le modèle unidimensionnel (1-D) d'un grain de neige, développé pour représenter les processus d'échanges physico-chimiques du nitrate intervenant entre l'air et la neige de surface, à Dome C. Après avoir identifié les mécanismes capables d'expliquer les concentrations mesurées, la sensibilité aux divers paramètres du modèle sera testée, et l'ensemble de ces résultats permettra de discuter la façon dont il convient de prendre en compte ces processus d'échanges dans un modèle d'évolution chimique de la neige.

5.1 Objectifs et démarche initiale

5.1.1 Objectifs et méthode

Les concentrations en nitrate observées à Dome C dans la neige de surface et dans l'air au-dessus du manteau neigeux présentent une saisonnalité marquée et similaire. La question qui se pose maintenant est de savoir quelle fonction de transfert existe entre ces deux compartiments, i.e. quels processus sont à l'œuvre dans les échanges entre l'air et la neige.

Pour cela, deux approches de modélisation sont envisageables avec les données disponibles : imposer la concentration de la neige à partir des données et essayer de reproduire les concentra-

tions mesurées dans l'air, ou inversement. Deux arguments plaident en faveur de cette seconde option :

- d'une part, pour pouvoir déterminer la concentration dans l'air à partir d'un flux d'émission issu de la neige, il faudrait connaître le volume d'air impacté par ce flux ; pour cela, il faudrait par exemple utiliser la hauteur de la couche limite atmosphérique (qui est calculée par des modèles de climat, tel que le modèle régional MAR [Gallée et Schayes, 1994]), mais cela ajouterait une source d'incertitude importante ; ou encore, une solution consisterait à modéliser l'atmosphère elle-même comme un milieu stratifié en plusieurs couches, mais cela imposerait des développements nettement plus importants et éloignés des seuls échanges air-neige ;
- d'autre part, dans cette étude, la photolyse du nitrate ne sera pas prise en compte, or il s'agit d'un puits net au regard de la neige, et donc inversement d'une source pour l'atmosphère (une fois que les NO_x émis se trouvent ré-oxydés) ; cette source manquante serait donc une incertitude majeure pour tenter de reconstruire les concentrations atmosphériques observées.

La démarche adoptée consistera donc à imposer les données atmosphériques comme contrainte d'entrée du modèle, et à essayer de reproduire les concentrations dans la neige. Pour autant, il faut bien conserver à l'esprit que le contenu en nitrate de la neige est largement plus important que celui de l'atmosphère¹, et c'est donc bien la neige qui va pouvoir imposer ses conditions à l'atmosphère et non l'inverse. En d'autres termes, utiliser les concentrations atmosphériques pour déterminer les concentrations de la neige de surface implique donc de faire l'hypothèse que ces deux réservoirs sont en permanence en quasi-équilibre l'un par rapport à l'autre, donc que le réservoir atmosphérique va être très rapidement ré-alimenté par la neige s'il se trouve localement ou temporairement appauvri en nitrate.

1. À titre de comparaison, si l'on considère les 20 premiers centimètres de neige avec une concentration moyenne d'environ 200 ng.g^{-1} l'hiver (voir figure 4.3), et une densité supposée constante de 300 kg.m^{-3} [Gallet *et al.*, 2011], cela représente une charge en nitrate intégrée de 12 mg.m^{-2} ; dans le même temps, avec une concentration atmosphérique de 10 ng.m^{-3} (voir figure 4.4) supposée homogène dans toute la CLA, même en considérant une hauteur conséquente de 100 m pour la CLA (qui, l'hiver, fait plutôt quelques mètres à quelques dizaines de mètres de hauteur), cela ne représenterait une charge intégrée de nitrate atmosphérique que d'environ $1 \text{ } \mu\text{g.m}^{-2}$.

5.1.2 Prévisions initiales et chronologie du développement du modèle

Le développement du modèle s'est fait principalement en deux étapes successives, dont la présentation est nécessaire pour permettre de comprendre la justification des hypothèses et des paramétrisations progressivement testées ou ajoutées. Initialement, en se fondant sur des calculs préliminaires correspondants aux valeurs de concentration observées l'été, il semblait probable que l'adsorption soit le seul processus capable d'expliquer les concentrations élevées mesurées dans la neige, tandis que la solubilisation et la diffusion dans le grain n'interviendraient qu'au second ordre. Le cœur du modèle a donc été initialement construit autour de ces deux processus. Cependant, les premiers résultats obtenus ont montré que l'adsorption, telle qu'elle était paramétrée, n'était pas compatible avec les observations, et qu'il manquait un processus d'incorporation sur la période d'été. La seconde étape de développement a donc consisté à trouver une paramétrisation adaptée de la co-condensation, initialement négligée et qui s'est révélé être un mécanisme indispensable.

5.2 Développement du modèle 1-D

5.2.1 Conception générale

Le modèle développé (voir figure 5.1) permet de calculer la concentration en nitrate dans la neige résultant des divers processus d'incorporation choisis ; dans un premier temps, la prise en compte de l'adsorption et de la diffusion seront présentées, tandis que la co-condensation sera expliquée dans un deuxième temps.

L'adsorption est traitée indépendamment de la solubilisation – diffusion, ce qui aboutit d'une part au calcul d'une couverture surfacique en nitrate, selon la paramétrisation de Crowley *et al.* [2010] présentée au chapitre précédent (voir partie 4.2), et d'autre part à la détermination d'une concentration volumique dans chaque couche du grain (et par extension d'une concentration moyenne, directement comparable aux concentrations mesurées). Ce traitement disjoint des concentrations surfaciques et volumiques est rendu nécessaire par l'impossibilité (du moins dans

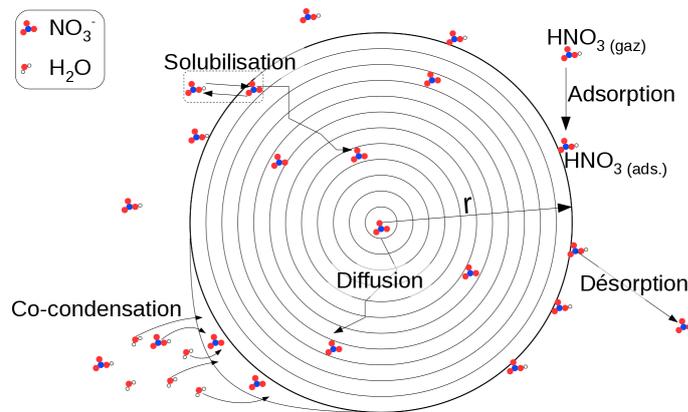


FIGURE 5.1 – Processus physico-chimiques d'échanges entre l'air et la neige. Celle-ci est représentée, dans le modèle développé, comme un grain sphérique constitué de couches concentriques homogènes. Les processus pris en compte sont l'adsorption/désorption, la solubilisation, la diffusion, et l'apport de matière par co-condensation (la schématisation réaliste figurée ici pour aider à la compréhension est simplifiée dans le modèle, le grain restant sphérique de rayon constant, voir partie 5.4.2).

le cadre de cette étude) de prendre en compte un continuum physico-chimique plus réaliste, qui ferait progressivement passer une molécule d'un état adsorbé à la surface (probablement lui-même décomposé en une physi-sorption, suivie d'une chimi-sorption) jusqu'à une solution solide dans le volume. Pour autant, cette discontinuité imposée dans le modèle reste cohérente avec les paramétrisations utilisées, qui ont effectivement traité le nitrate soit sous sa seule forme adsorbée pour les études d'adsorption, soit sous sa seule forme solubilisée (solution solide) pour les études de diffusion.

La neige de surface est représentée par un grain sphérique, dont le rayon r est directement relié à la valeur de la SSA selon la relation suivante :

$$r = \frac{3}{\text{SSA} \cdot \rho_{\text{glace}}} \quad (5.1)$$

avec la SSA en $\text{m}^2 \cdot \text{kg}^{-1}$, ρ_{glace} la densité de la glace, en $\text{kg} \cdot \text{m}^{-3}$.

Avec la valeur de SSA de la neige de surface à Dome C égale à $38 \text{ m}^2 \cdot \text{kg}^{-1}$ [Gallet *et al.*, 2011], et pour une température moyenne d'environ $-50 \text{ }^\circ\text{C}$, pour laquelle $\rho_{\text{glace}} \sim 924 \text{ kg} \cdot \text{m}^{-3}$ [Lide, 2003], le rayon du grain vaut $r = 85 \text{ }\mu\text{m}$.

La température du grain, spatialement constante, est imposée d'après les résultats du modèle de transfert radiatif présenté au chapitre précédent (voir page 125). L'air environnant le grain est supposé être à la même température.

5.2.1.1 Étapes de calcul et code de diffusion

Maillage Le grain de neige sphérique est constitué de couches concentriques homogènes, d'épaisseur constante Δr .

Conditions aux limites La concentration dans la couche périphérique est imposée à chaque pas de temps par l'équilibre de solubilité thermodynamique entre l'acide nitrique gazeux et le nitrate en solution solide (voir équation 4.2). Pour cela, les concentrations atmosphériques, déterminées à une hauteur d'environ 1 m, sont supposées égales à celles immédiatement au contact de la neige de surface.

Résolution de l'équation de la diffusion L'équation de la diffusion est alors résolue numériquement (voir détails en annexe A.4) pour calculer la concentration de chaque couche (et en déduire la concentration totale).

La résolution numérique impose de choisir des pas d'espace et de temps suffisamment faibles pour avoir une bonne stabilité du modèle. Le pas d'espace Δr (i.e. l'épaisseur d'une pellicule sphérique) a été fixé à une valeur de $\Delta r = 0,05 \text{ }\mu\text{m}$ et le pas de temps Δt à une valeur de $\Delta t = 10 \text{ min}$, comme suggéré par Barret [2011, page 156] lors d'un travail similaire mené sur le formaldéhyde. Ces valeurs peuvent cependant être augmentées pour réduire le temps de calcul, sans pour autant que la qualité des résultats se trouve sensiblement dégradée ; cela a été vérifié jusqu'à des valeurs de $\Delta r = 5 \text{ }\mu\text{m}$ ou de $\Delta t = 300 \text{ min}$. La validation du schéma numérique utilisé

(de type Cranck Nicolson) et de l'algorithme d'inversion de la matrice tridiagonale obtenue, a été effectuée sur un cas simplifié (un créneau de pression partielle, pour lequel une solution formelle existe) et est présenté en annexe A.4.

Un pas de temps d'enregistrement des données nettement supérieur au pas de temps de calcul est introduit, pour limiter la taille des fichiers de résultats.

Interpolation des variables d'entrée Les données d'entrée du modèle (température de surface et pression partielle d'acide nitrique) étant disponibles à une fréquence respectivement horaire et (approximativement) hebdomadaire, leurs valeurs à chaque pas de temps est recalculée par interpolation linéaire s'il y a lieu (pour la pression partielle, cela n'est nécessaire que durant les courts intervalles de temps correspondant aux changements de filtres, ou durant les périodes sans données).

Déroulement d'ensemble du code Ainsi, à chaque pas de temps, le modèle se déroule comme suit :

- calcul de la température et de la pression partielle au pas de temps considéré, par interpolation linéaire ;
- calcul de la solubilité d'équilibre (cf. équation 4.2) et affectation de cette valeur à la couche externe du grain ;
- calcul du coefficient de diffusion (cf. équation 4.3) ;
- résolution de l'équation de diffusion sphérique (schéma numérique de type Cranck Nicolson, et algorithme optimisé pour l'inversion de matrices tridiagonales ; voir annexe A.4) ;
- calcul de la concentration moyenne du grain de neige ;
- calcul (séparé) de la couverture surfacique d'adsorption (cf. équation 4.4), converti en valeur volumique par le rapport surface/volume du grain.

5.3 Première étape, et premières conclusions

5.3.1 Adsorption

5.3.1.1 Résultats

Les valeurs de couvertures surfaciques, ramenées au volume du grain et obtenues sur l'ensemble de la période étudiée sont présentées sur la figure 5.2. Indéniablement, les concentrations adsorbées telles qu'elles sont calculées ne correspondent absolument pas aux mesures, à tous points de vue :

- les concentrations calculées sont presque toujours largement supérieures aux mesures, hormis pendant le mois de janvier 2010 ;
- au niveau de la variabilité saisonnière, l'adsorption calculée présente un pic culminant au début du mois de novembre, tandis que les concentrations mesurées dans la neige sont maximales entre décembre et janvier ; plus généralement, les tendances annuelles présentées par les mesures ne se retrouvent pas du tout dans les valeurs calculées ;
- la variabilité à l'échelle de la journée est toujours très prononcée, tandis que des mesures de terrain effectuées plusieurs fois par jour ont montré que les concentrations de la neige de surface sont relativement constantes à cette échelle de temps (aux incertitudes de mesure près).

L'allure générale obtenue s'explique bien en analysant les dépendances à la pression et à la température, dans la paramétrisation de l'adsorption (cf. équation 4.4) : pour des pressions partielles suffisamment faibles (i.e. pour une couverture surfacique inférieure à la couverture surfacique à saturation), la paramétrisation de l'adsorption présente une dépendance quasi-linéaire à la pression partielle d'acide nitrique, tandis que la dépendance à l'inverse de la température est exponentielle. Ainsi, les valeurs élevées calculées l'hiver s'expliquent avant tout par les températures très froides ; le pic observé début novembre s'explique, lui, par la combinaison des pressions partielles qui commencent à augmenter tandis que les températures restent basses ; enfin, durant l'été, l'augmentation des pressions partielles ne suffit pas à compenser l'augmenta-

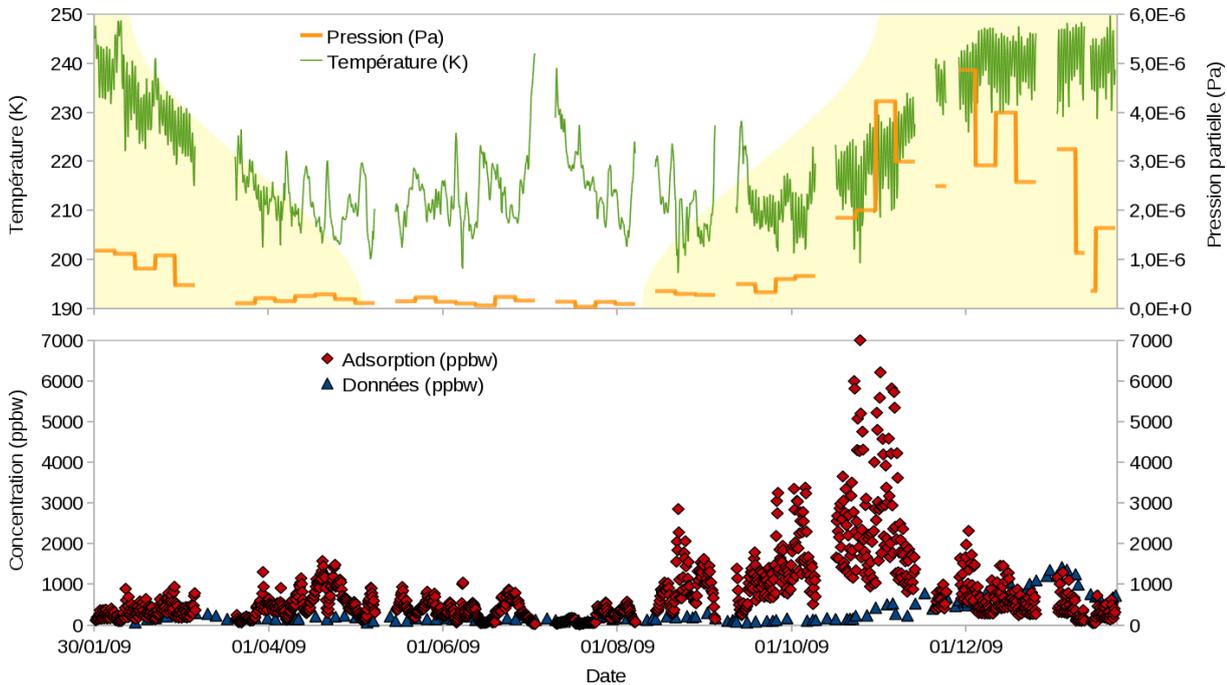


FIGURE 5.2 – Partie supérieure : séries temporelles de la température de la neige de surface et de la pression partielle d’acide nitrique, servant de forçage au modèle. La durée relative d’ensoleillement est figurée par l’arrière-plan coloré. Partie inférieure : concentrations calculées du nitrate adsorbé en surface du grain (et ramenées au volume de celui-ci ; diamants rouges), et concentrations mesurées (triangles bleus). Le pas de temps d’enregistrement est de 5 h.

tion des températures qui induit une forte diminution des quantités adsorbées, d’où les valeurs obtenues assez faibles.

5.3.1.2 Discussion

Les principales incertitudes pesant sur les différentes études de l’adsorption de l’acide nitrique sur la glace ont été évaluées au chapitre précédent (voir section 4.2.2.6), et peuvent être rappelées ici pour être reconsidérées à la lumière des résultats obtenus, qui tendent fortement à confirmer que les couvertures surfaciques ont été surestimées. Deux biais expérimentaux étaient ressortis : d’une part, l’incertitude liée à la surface de glace exposée, et d’autre part l’absence de prise en compte des processus d’incorporation dans le volume. Une troisième source d’erreur, inhérente à notre étude, est due à l’extrapolation de la paramétrisation de l’adsorption sur une gamme de

températures plus large que celle pour laquelle elle a été validée.

Hormis la période d'été, durant laquelle les concentrations prédites par la paramétrisation de l'adsorption sont similaires ou inférieures aux concentrations mesurées, les valeurs calculées sont, sur l'ensemble de la période modélisée, nettement supérieures aux mesures : environ 4 fois en moyenne, et jusqu'à ~ 20 fois ponctuellement (cette comparaison modèle / mesures étant faite sur des moyennes journalières). Ces facteurs de sur-estimation sont tout à fait du même ordre de grandeur que les rapports entre la surface de glace exposée dans les expériences d'adsorption et la surface géométrique prise en compte pour calculer les couvertures surfaciques, tel que l'ont déterminé Leu *et al.* [1997] ; cet argument pourrait donc, à lui-seul, expliquer l'écart existant entre les valeurs calculées et les données.

L'extrapolation à des températures à la fois plus froides et plus chaudes (d'environ 15 K) que celles prescrites par Crowley *et al.* [2010] (214–239 K) peut participer de l'incapacité à reproduire correctement les mesures, d'autant plus que la paramétrisation de la couverture surfacique (qui correspond à un isotherme de Langmuir non dissociatif) dépend exponentiellement de l'inverse de la température (voir la description plus détaillée de cette dépendance en annexe, page 179) ; par propagation d'incertitudes, l'erreur induite par l'extrapolation est amplifiée aux plus faibles températures. Cependant, les écarts les plus importants entre les valeurs calculées et les mesures ne s'observent pas lorsque les températures sont les plus froides (voir figure 5.2) ; il existe également des périodes durant lesquelles la température est bien dans la gamme prévue par la paramétrisation, mais pendant lesquelles les concentrations calculées sont tout de même trop élevées : par exemple, sur la première période modélisée, allant de fin janvier à début mars 2009, les températures sont toujours supérieures à 214 K (et rarement supérieures à 239 K), mais malgré cela, les valeurs calculées de l'adsorption sont environ 2 fois supérieures aux mesures (voir figure 5.2).

Notons enfin que la valeur de SSA utilisée dans ces calculs est potentiellement plus faible que celle réellement présentée par la neige de surface à Dome C (voir section 4.1.3.2 page 125), or une valeur de SSA plus élevée augmenterait encore plus les divergences entre la couverture surfacique calculée et les concentrations mesurées.

En conclusion, la paramétrisation disponible pour quantifier l'adsorption de l'acide nitrique sur la glace s'avère incapable de reproduire correctement les mesures ; indépendamment de l'écart d'amplitude obtenu, les variations temporelles ne présentent aucune similitude, donc au-delà de la seule surestimation des valeurs de couverture surfacique, qui est probablement inhérente aux études d'adsorption, la concentration en nitrate mesurée dans la neige de surface à Dome C ne paraît pas être gouvernée par l'adsorption.

5.3.2 Solubilisation et diffusion

5.3.2.1 Résultats

Les valeurs de concentrations modélisées dans le grain de neige en imposant la solubilité d'équilibre thermodynamique à la surface du grain, et en tenant compte de la diffusion, sont présentées sur la figure 5.3. Deux séries de simulations ont été effectuées :

- dans un premier temps, le modèle de diffusion a été exécuté séparément sur chaque intervalle de temps défini par un enregistrement continu du nitrate atmosphérique ; pour la première période, la concentration initiale du grain de neige modélisé a été fixée à la valeur mesurée la plus proche, avec une répartition homogène dans tout le grain de neige ; puis, d'une période à l'autre, le profil de concentration modélisé dans le grain de neige était sauvegardé à la fin d'une période, et imposé comme condition initiale au début de la période suivante ;
- dans un deuxième temps, une simulation continue a été réalisée, en utilisant une interpolation linéaire de la pression partielle d'acide nitrique durant les périodes où elle n'est pas connue.

Ces deux simulations sont très semblables, la seule différence notable apparaissant sur une courte période fin novembre, lors de laquelle les pressions partielles fluctuent assez fortement, et pour laquelle les conditions initiales choisies vont avoir plus d'importance, d'autant que la période de simulation est courte (environ une semaine). Néanmoins, au regard de l'écart global entre les valeurs modélisées et mesurées à cette période, cette différence est faible et les deux séries

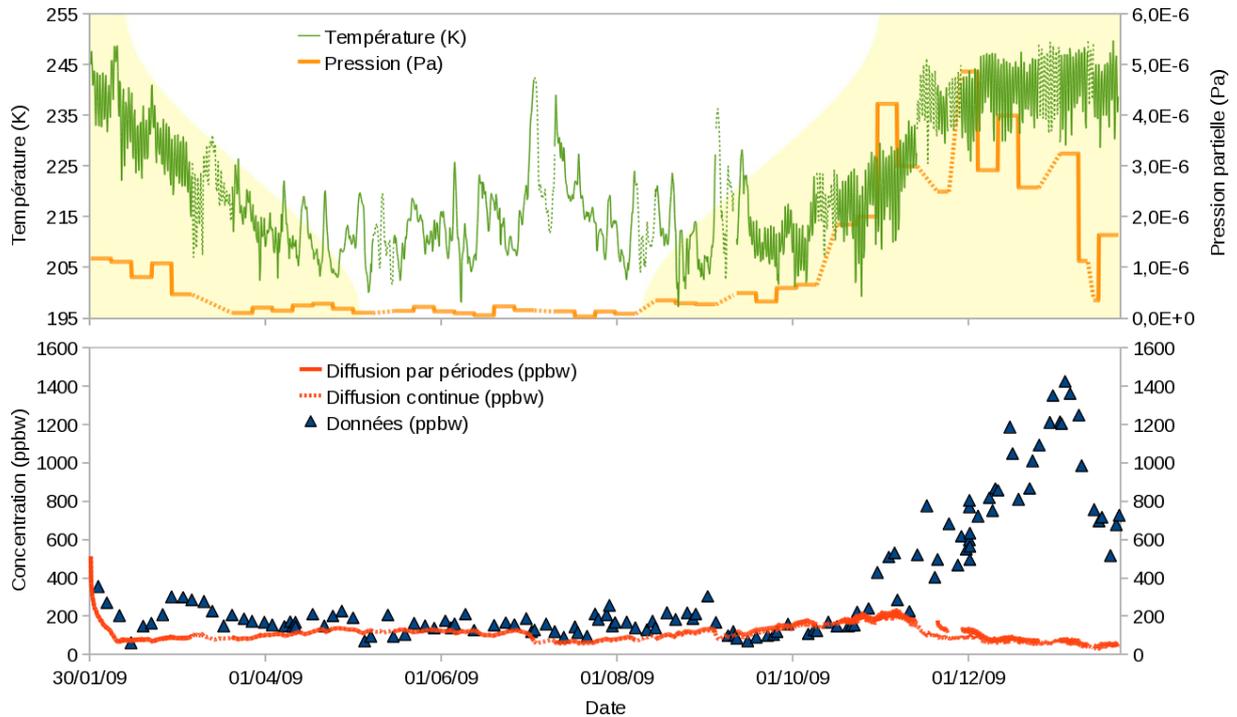


FIGURE 5.3 – Partie supérieure : séries temporelles de la température de la neige de surface et de la pression partielle d’acide nitrique, servant de forçage au modèle. Les portions pointillées correspondent aux périodes où la pression est non-documentée et a été interpolée linéairement, pour une simulation en continu. La durée relative d’ensoleillement est figurée par l’arrière-plan coloré. Partie inférieure : concentration en nitrate modélisée en prenant en compte la diffusion dans le grain, dont la concentration à la surface est imposée à la valeur d’équilibre thermodynamique. La courbe en trait plein a été obtenue en ne modélisant que les périodes où la pression partielle est connue, la courbe tiretée a été obtenue en une seule modélisation continue. Le pas de temps d’enregistrement est de 5 h dans les deux cas.

de simulations seront donc considérées comme suffisamment semblables pour être commentées simultanément.

Deux phases apparaissent distinctement sur ces premiers résultats. D’avril à octobre, les valeurs modélisées sont en assez bon accord avec les mesures, avec des valeurs moyennes comparables et des tendances observées à l’échelle de quelques semaines similaires. En revanche, de novembre à janvier, le pic mesuré dans la neige n’est absolument pas reproduit par le modèle, avec des valeurs environ 5 à 15 fois inférieures aux données. Tout comme pour l’adsorption, la

diminution des concentrations obtenue l'été avec le modèle s'explique simplement en rappelant que la solubilité d'équilibre thermodynamique du nitrate dans la glace dépend de la pression partielle à la puissance $1/2$, $3 \simeq 0,43$, tandis que la dépendance à l'inverse de la température est exponentielle (équation 4.2).

5.3.2.2 Discussion

Les résultats obtenus sont révélateurs des mécanismes capables de gouverner la concentration de nitrate dans la neige, en fonction de la période considérée. Durant l'hiver, les mesures sont relativement bien reproduites (au regard des hypothèses simplificatrices et de la résolution limitée des données d'entrée), ce qui démontre que la concentration en nitrate dans la neige de surface est, au premier ordre, gouvernée par l'équilibre thermodynamique durant cette période. Ceci indique de plus que le nitrate contenu dans le volume du grain représente une part importante voire exclusive du nitrate total mesuré dans la neige de surface, et confirme donc que la prise en compte du volume de grain dans un modèle est nécessaire.

A contrario, l'écart flagrant existant l'été entre les mesures et les valeurs modélisées montre que la neige de surface est fortement sursaturée, ce qui implique l'existence de processus d'incorporation dont la cinétique soit plus rapide que la diffusion, et qui induise de plus une concentration en nitrate dans la neige supérieure à la solubilité d'équilibre thermodynamique. Malgré les incertitudes pesant sur ce processus, la co-condensation remplit ces deux conditions, et apparaît donc à ce stade comme le meilleur candidat pour pouvoir reproduire les concentrations observées l'été.

5.3.3 Premières conclusions

Cette première étape de la modélisation des échanges air-neige du nitrate a permis de constater l'inaptitude de la paramétrisation de l'adsorption à reproduire les mesures, et a montré au contraire une relativement bonne reproduction des concentrations mesurées l'hiver, lorsque la solubilité et la diffusion dans le volume du grain de neige sont prises en considération. À

supposer qu'une fraction du nitrate de la neige soit tout de même présente sous forme adsorbée, ces résultats indiquent donc qu'elle serait minoritaire l'hiver, dont par extension tout au long de l'année puisque les quantités adsorbées dépendent, pour l'acide nitrique, de l'inverse de la température ; en l'absence de moyens permettant de proposer une paramétrisation plus adaptée, et parce qu'elle est supposée être faible, l'adsorption sera donc par la suite négligée.

Par ailleurs, les concentrations observées l'été dans la neige de surface à Dome C ne semblent pouvoir s'expliquer que par la prise en compte d'un processus d'incorporation efficace à la cinétique rapide, tel que la co-condensation ; la seconde étape de cette modélisation a donc pour but d'intégrer ce processus.

5.4 Deuxième étape : prise en compte de la co-condensation

5.4.1 Avant-propos

Les résultats présentés dans cette section sont le fruit du travail mené dans les toutes dernières semaines précédant la remise de ce manuscrit, et sont donc à considérer comme en partie prospectifs.

5.4.2 Paramétrisation du processus

5.4.2.1 Composition et volume de la phase co-condensée

Sur la figure 5.1 la phase condensée a été représenté sous forme d'une lentille accrétée sur le grain de neige, qu'il faut maintenant réussir à prendre en compte dans le modèle. Pour cela, il faut connaître d'une part le volume condensé sur le grain par unité de temps, d'autre part la composition de cette phase condensée. La géométrie de cette fraction déposée va également avoir son importance, mais il est possible de simplifier le problème en utilisant des géométries simples, telle qu'une couche sphérique d'épaisseur homogène, ou éventuellement une calotte hémisphérique pour rendre compte du fait que les flux de vapeur d'eau responsables de la condensation ne sont a priori pas isotropes, car ils résultent avant tout de gradients thermiques

orientés verticalement.

Au chapitre précédent, nous avons vu que la composition de la phase co-condensée n'est elle-même pas connue avec certitude, une approche théorique prédisant une dépendance en $P_{\text{HNO}_3}/P_{\text{H}_2\text{O}}$, et une étude expérimentale montrant plutôt une dépendance en $P_{\text{HNO}_3}^{0,56}$.

Mais la principale difficulté est encore de parvenir à paramétrer l'apport de matière au cours du temps, qui dépend rigoureusement de la sursaturation et de la température comme c'est le cas lors de la formation des cristaux de neige dans l'atmosphère (voir page 14).

5.4.2.2 Utilisation d'une loi de croissance

Cette première approche, exclusivement basée sur des lois physiques, a été initialement suivie en pensant pouvoir contraindre de façon rigoureuse le volume déposé à chaque instant par condensation de vapeur. Néanmoins, il s'est avéré que la microphysique sous-jacente était incompatible avec la trop grande simplicité du modèle développé. Cette approche est cependant présentée ici, d'une part car elle permet d'expliquer les principales variables dont dépend l'ensemble du phénomène de co-condensation (et qui serviront donc à la paramétrisation simplifiée finalement retenue), d'autre part car nous pensons qu'elle peut permettre une description rigoureuse de la co-condensation dans le cadre d'un modèle plus élaboré que celui-ci.

En s'inspirant des lois de croissance classiquement utilisées pour les particules dans les nuages, Flanner et Zender [2006] ont proposé une équation reliant la variation de la masse m au cours du temps au gradient de vapeur d'eau :

$$\frac{dm}{dt} = 4\pi r^2 D_v \left(\frac{d\rho_v}{dx} \right)_{x=r} \quad (5.2)$$

où r est le rayon de la particule, D_v le coefficient de diffusion de la vapeur d'eau², et ρ_v la concentration massique (densité) de la vapeur d'eau. Dans cette formulation, le gradient de

2. Le coefficient de diffusion de la vapeur d'eau dans l'air dépend de la température et de la pression de celui-ci ; on utilisera la formulation donnée par Pruppacher et Klett [1997] : $D_v = 2,11 \cdot 10^{-5} \left(\frac{T}{T_0} \right)^{1,94} \frac{P_0}{P}$ où $T_0 = 273,15$ K, $P_0 = 101325$ Pa, et D_v est en $\text{m}^2 \cdot \text{s}^{-1}$.

densité de vapeur d'eau est un gradient *microscopique*, i.e. le gradient qui pourrait exister entre l'air interstitiel loin du grain de neige, et l'air situé immédiatement au-dessus de sa surface. Ce degré de précision va évidemment bien au-delà de ce qui est possible de faire avec notre modèle, et la modélisation rigoureuse d'un tel gradient microscopique nécessiterait un modèle tridimensionnel prenant en compte la microstructure des différents grains.

Pour autant, comme cela a été présenté dans la section 1.3 traitant du métamorphisme, des flux de vapeur d'eau *macroscopique* s'établissent également dans un manteau neigeux soumis à un gradient de température ; il paraissait donc légitime, a priori, d'imaginer utiliser un gradient *macroscopique* de densité de vapeur d'eau dans l'équation 5.2. De plus, dans cette équation, le processus limitant est la diffusion de la vapeur d'eau dans l'air, ce qui reste vrai avec le changement d'échelle.

Pour obtenir un gradient macroscopique de densité de vapeur, il est possible de valoriser à nouveau le modèle couplé de transfert radiatif / transfert thermique qui nous a permis de disposer de la température de surface : ce modèle calcule la température du manteau neigeux jusqu'à une profondeur d'environ 3,5 m, avec une discrétisation en 40 couches ; en supposant que chaque couche de neige est à l'équilibre avec sa vapeur, l'équation 5.2 a donc été implémentée en utilisant le gradient de vapeur d'eau existant entre les deux premières couches (aux profondeurs respectives de 3 et 7,2 mm).

Le fait d'utiliser ce gradient macroscopique en lieu et place d'un gradient microscopique représente évidemment une simplification importante, qui n'est pas nécessairement juste ; néanmoins, si l'on se penche sur une vision microphysique du processus, la vapeur d'eau condensant sur une couche de grains de neige peut provenir, au minimum, de la couche de grains située immédiatement au dessous (i.e. distante d'un diamètre de grain, d'environ 170 μm). La distance servant au calcul du gradient de vapeur d'eau, de 4,2 mm, correspond donc à environ 25 couches de grains empilées les une sur les autres ; l'approximation réalisée en utilisant le gradient macroscopique à la place d'un gradient microscopique semble donc être une solution plausible, physiquement parlant.

Par simplicité, plutôt que de faire varier la taille du grain de neige à chaque pas de temps, mais aussi parce qu'il n'existe pas de mesures annuelles de la SSA de la neige de surface à Dome C qui auraient permis de vérifier si l'évolution de la taille de grain modélisée était réaliste, la quantité de nitrate présente dans le volume co-condensé a simplement été ajoutée à la couche de surface du grain, dont le rayon a été gardé constant ; ceci était également justifié par le fait qu'à chaque pas de temps, le volume condensé reste très faible devant le volume total du grain de neige.

La concentration dans la couche de surface du grain était donc fixée, à chaque pas de temps, à la valeur suivante :

$$[\text{HNO}_3] = [\text{HNO}_3]^0 + \frac{dV}{dt} \times \frac{\Delta t}{V_{\text{surf}}} \times \frac{P_{\text{HNO}_3}}{P_{\text{H}_2\text{O}}} \frac{\alpha_{\text{HNO}_3}}{\alpha_{\text{H}_2\text{O}}} \sqrt{\frac{M_{\text{H}_2\text{O}}}{M_{\text{HNO}_3}} \frac{\rho_{\text{glace}}}{M_{\text{H}_2\text{O}}}} \quad (5.3)$$

où $\frac{dV}{dt}$ est donné par l'équation 5.2 divisée par la masse volumique de la glace ρ_{glace} , V_{surf} est le volume de la couche externe du grain dans laquelle se répartit le nitrate apporté par la co-condensation, et $[\text{HNO}_3]^0$ est la concentration (en $\text{mol}\cdot\text{m}^{-3}$) d'équilibre thermodynamique déduite de l'équation 4.2. Dans cette paramétrisation, le choix de simplement sommer un terme de co-condensation à la solubilité d'équilibre a été guidé par la conception simplifiée de ce processus indiquée par Dominé et Thibert [1996].

Seules les phases de croissance ont été prises en compte, i.e. lorsque le gradient de vapeur d'eau est en défaveur de la couche de surface, sa concentration est déterminée par l'équilibre de solubilité seul.

Cette paramétrisation fait intervenir le volume de la couche périphérique du grain (V_{surf}), donc n'est pas indépendante du maillage choisi. L'hypothèse retenue d'une taille de grain maintenue constante, avec la quantité de nitrate co-condensée répartie dans la couche de surface implique au minimum, pour qu'elle soit valide, que l'épaisseur de cette couche de surface soit similaire à la distance de diffusion, sur un pas de temps, donnée par $x = \sqrt{(Dt)}$. Avec un pas de temps de 10 min, et un coefficient de diffusion de $1,22 \cdot 10^{-13} \text{ cm}^2 \cdot \text{s}^{-1}$ (calculé à 200 K), cela correspond à un pas d'espace d'environ $1 \cdot 10^{-7} \text{ m}$.

Dans cette équation 5.3, la concentration de la phase co-condensée a été prise égale à celle

déduite de la théorie cinétique des gaz (cf. équation 4.5), mais pourrait éventuellement être changée, par exemple si des paramétrisations expérimentales étaient proposées.

L'implémentation de cette nouvelle condition aux limites pour la couche de surface a été réalisée, et les résultats semblaient tout à fait acceptables (voir figure 5.4). Cependant, afin de tester l'hypothèse principale consistant à utiliser un gradient macroscopique de vapeur d'eau en lieu et place d'un gradient microscopique, le gradient obtenu avec les deux premières couches du manteau neigeux a été remplacé par celui existant entre les couches 1 et 3 (à 12,4 mm de profondeur), 1 et 4 (à 18,4 mm de profondeur), etc., et aboutissaient systématiquement à des résultats différents, et de moins en moins probants. Dès lors, rien ne justifiait que le premier gradient macroscopique utilisé soit vraiment adapté. Cette simplification a donc été jugée trop hasardeuse, et l'application rigoureuse d'une loi de croissance telle que celle donnée par l'équation 5.2 devrait soit être testée au préalable avec un gradient macroscopique, soit n'être appliquée que dans le cadre d'un modèle permettant d'avoir une résolution spatiale compatible avec la détermination d'un gradient microscopique.

Nous avons donc privilégié une approche plus simplifiée par la suite, fondée exclusivement sur les scalaires caractérisant la seule surface de la neige (température, pressions partielles, etc.).

5.4.2.3 Paramétrisation simplifiée

Dans les équations précédemment présentées, deux variables interviennent systématiquement pour caractériser la co-condensation :

- la pression partielle d'acide nitrique, qui intervient dans la concentration de la phase condensée, avec a priori une dépendance linéaire ou à une puissance proche de 0,5 ;
- la pression partielle de vapeur d'eau, qui intervient à la fois sur la concentration (sans que cela fasse consensus) et sur le volume de la fraction condensée.

Par ailleurs, la concentration d'équilibre thermodynamique représente toujours la concentration minimum de la couche de surface du grain de neige.

Ainsi, une nouvelle condition aux limites a été fixée pour la couche de surface selon l'équation suivante :

$$[\text{HNO}_3] = [\text{HNO}_3]^0 + A \times P_{\text{HNO}_3}^B \times P_{\text{H}_2\text{O}}^C \quad (5.4)$$

dans laquelle les facteurs A , B et C sont susceptibles d'être ajustés.

Cette paramétrisation simplifiée, bien que "décevante" par rapport à la précédente car plus éloignée d'une description rigoureuse des lois physiques à l'œuvre, présente néanmoins l'avantage de pouvoir facilement tester les exposants B et C appliquée aux pression d'acide nitrique et de vapeur d'eau, respectivement (le facteur A n'étant qu'un facteur d'ajustement global).

5.4.3 Résultats et discussion

Les résultats préliminaires obtenus avec la première paramétrisation (équation 5.3) sont représentés sur la figure 5.4. Sur cette même figure, les résultats obtenus avec la seconde paramétrisation (équation 5.4), pour laquelle les exposants B et C ont été choisis de manière à s'approcher des résultats de la première paramétrisation (en pratique, le coefficient B a été d'emblée fixé à 1, et quelques essais ont été fait sur le coefficient C pour obtenir des allures visuellement comparables).

Une différence qui apparaît entre ces deux paramétrisations concerne le début de la simulation, et illustre la moins bonne prise en compte physique de la co-condensation par la paramétrisation simplifiée : à cette période, la neige de surface est en moyenne plus chaude que celle de la couche inférieure, donc la co-condensation n'a pour ainsi dire pas lieu d'après la première paramétrisation, et l'allure est similaire à celle obtenue jusqu'à maintenant (voir figure 5.3) ; en revanche, la seconde paramétrisation n'utilise que la température absolue de la surface sans prise en compte des gradients, et prédit donc une co-condensation toujours active sur cette période. Afin de fixer les trois paramètres introduits (A , B , et C) à des valeurs optimales, un test de qualité a été ajouté, permettant de connaître l'erreur RMSE³ ont été pour chaque triplet testé.

3. L'erreur RMSE a été calculés en comparant directement les concentrations mesurées avec les concentrations calculées au pas de temps du modèle le plus proche de la mesure ; il serait probablement plus adapté de transformer les données mesurées au moyen d'une moyenne glissante à l'échelle de la journée voir de la semaine pour tenir

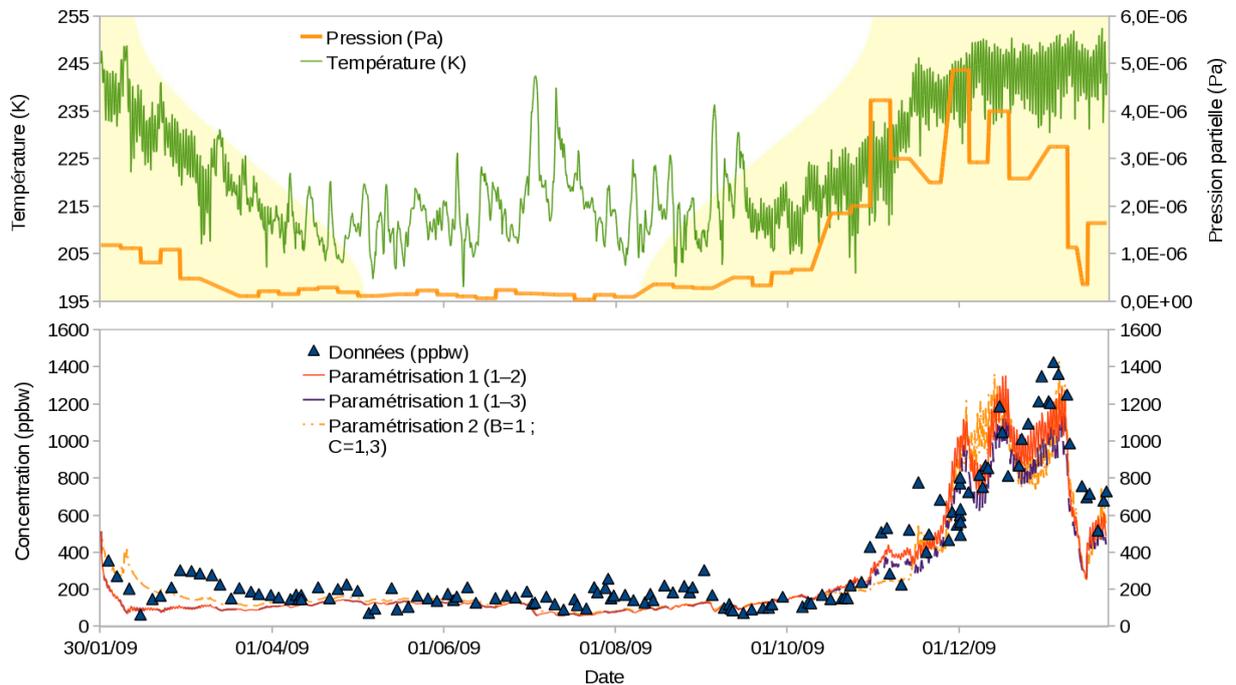


FIGURE 5.4 – Partie supérieure : séries temporelles de la température de la neige de surface et de la pression partielle d’acide nitrique, servant de forçage au modèle. La durée relative d’ensoleillement est figurée par l’arrière-plan coloré. Partie inférieure : concentration mesurée en nitrate de la neige de surface (triangles bleus), et modélisée selon les paramétrisation 1 et 2. Pour la première paramétrisation, les résultats obtenus avec l’utilisation du gradient de vapeur d’eau existant entre les profondeurs 1 et 2 (courbe continue rouge) et 1 et 3 (courbe tiretée violette) ont été représentés. Pour la seconde paramétrisation, (courbe orange), les exposants utilisés dans l’équation 5.4 valent respectivement $B = 1$ et $C = 1, 3$, et ont été choisis ainsi pour s’approcher des résultats de la première paramétrisation.

La concentration dans le grain obtenue avec cette nouvelle condition aux limites pour la couche de surface et après ajustement des trois paramètres (A , B et C) est présentée sur la figure 5.5. Les valeurs optimales des exposants sont respectivement : $B = 0,43$ et $C = 1,27$, avec une erreur RMSE de 124,3 ppbw.

Avec cette condition aux limites de la couche externe du grain incluant une paramétrisation de la co-condensation, la concentration mesurée tout au long de l’année parvient à être raison-

compte de la résolution limitée des données d’entrée; cependant cela n’affecterait a priori que la valeur de l’erreur RMSE obtenue (dans le sens d’une diminution de celle-ci) et ne changerait pas significativement les coefficients optimaux obtenus.

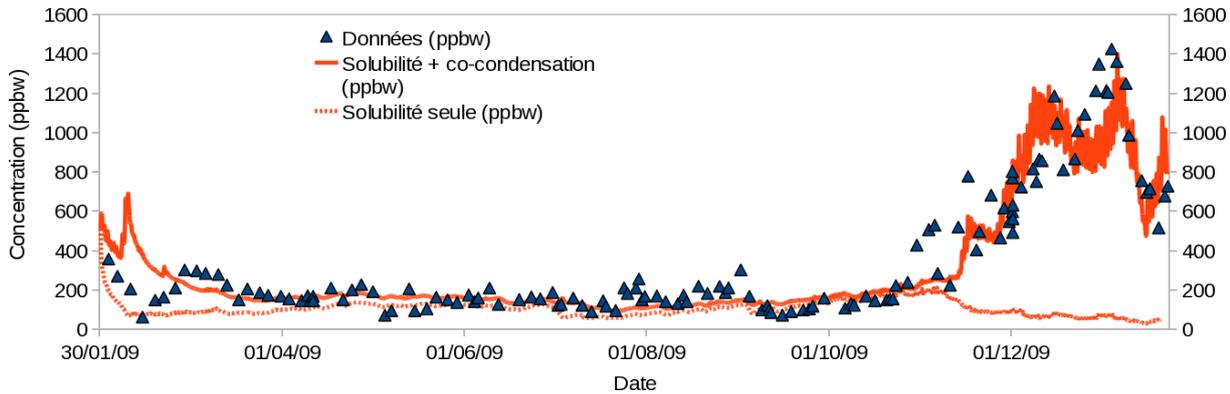


FIGURE 5.5 – Concentrations en nitrate de la neige de surface, mesurée à Dome C (triangles bleus) et modélisée en prenant en compte la diffusion dans le grain et un terme de co-condensation pour la concentration de la couche externe du grain selon l'équation 5.4 (courbe continue). Les valeurs obtenues précédemment (figure 5.3) ont été reportés (courbe tiretée) pour faciliter la comparaison. Les paramètres de la simulation sont détaillés dans le texte.

nablement bien reproduite. Durant l'hiver, les concentrations sont similaires à celles obtenues précédemment (avec les conditions au limites n'incluant que la solubilité d'équilibre thermodynamique), car la pression de vapeur saturante est très faible à basse température, donc le terme ajouté par la co-condensation dans la paramétrisation 5.4 est minime. En revanche, durant l'été, la pression de vapeur saturante en équilibre avec la glace à cette température est nettement plus élevée, et le terme de co-condensation devient prédominant.

L'obtention d'un exposant optimal, pour la pression d'acide nitrique, très proche de celui qui entre en jeu dans la solubilité d'équilibre, est cohérent avec les résultats expérimentaux d'Ullers-tam et Abbatt [2005], qui ont déterminé un coefficient de 0,56 et prédisaient un coefficient de 0,5 en tenant compte de la dissociation de l'acide conjointement à la co-condensation. Un autre argument permet d'expliquer ce coefficient : même durant la période d'été, la co-condensation n'a pas lieu en continu, car le manteau neigeux est soumis à des amplitudes thermiques journalières, et va présenter au niveau de ses couches superficielles des gradients de température (donc de vapeur d'eau) alternativement dirigés vers le haut ou vers le bas, ce qui va se traduire par des cycles de sublimation–condensation. Dès lors que la co-condensation s'arrête ou s'atténue, la neige va donc immédiatement tendre à se ré-équilibrer, et imposer un relation entre la composi-

tion de la neige et celle de l'air conforme à l'équilibre thermodynamique, i.e. avec la dépendance en $P_{\text{HNO}_3}^{0,43}$. On peut imaginer qu'à l'échelle du ou des grains, compte-tenu des inhomogénéités existant entre eux, mais aussi du caractère non-isotrope des échanges (les flux de vapeur sont avant tout gouvernés par les gradients thermiques, orientés principalement selon la normale à la surface), chaque grain ou chaque ensemble de grains va pouvoir conjointement se sublimer, subir de la co-condensation, et simplement tendre à se ré-équilibrer selon l'équilibre thermodynamique lorsque la glace est en équilibre avec sa vapeur. Ce dernier mécanisme force en permanence la composition de l'air interstitiel à s'approcher du pseudo équilibre thermodynamique, et c'est ce même air interstitiel qui en retour, via la (co)-condensation, se retrouve ré-incorporé sur les grains vicinaux, renforçant encore la même dépendance existant entre la pression partielle et la composition de la glace.

Ces interactions multiples, imaginées ici de façon un peu "naïve", nécessiteraient évidemment d'être étudiés, conceptualisés voire modélisés de façon plus robuste et plus rigoureuse, mais l'existence de cycles à petite échelle spatiale et temporelle permet déjà de proposer des bribes de justification permettant d'interpréter les résultats obtenus.

Un dernier point nécessite d'être discuté ici : l'amplitude absolue obtenue similaire à l'amplitude des mesures résulte uniquement de l'ajustement du paramètre A , donc ne constitue pas une preuve de la bonne reproduction des résultats. En revanche, les amplitudes relatives constatées entre les différents pics ou épaulements successifs sont similaires à celles présentées par les mesures, et attestent donc que la paramétrisation déterminée pour la co-condensation permet une bonne reproduction des données.

5.4.4 Tests de sensibilité

Pour compléter les simulations présentées jusqu'ici, la sensibilité à plusieurs paramètres, fixes ou variables, imposés en entrée du modèle a été testée.

5.4.4.1 Solubilité

Thibert et Dominé [1998] ont indiqué que l'incertitude portant sur la solubilité d'équilibre thermodynamique en fonction de la pression partielle d'acide nitrique et de la température (cf. équation 4.2) est de $\pm 20\%$. Deux simulations ont donc été effectuées pour estimer l'impact de la variation de la solubilité dans cette gamme d'incertitude. Les résultats sont présentés sur la figure 5.6. Les écarts avec la simulation de référence sont faibles, l'erreur RMSE est légèrement

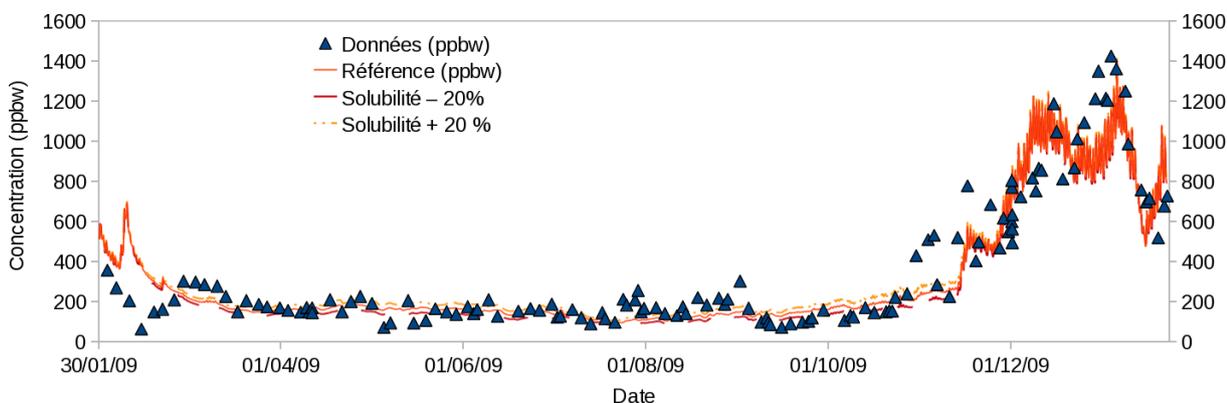


FIGURE 5.6 – Test de sensibilité effectué sur la solubilité. Données mesurées : triangles bleus. Simulation de référence : courbe continue. Solubilité diminuée de 20 % (courbe tiretée rouge foncé) et augmentée de 20 % (courbe pointillée et tiretée orange).

améliorée lorsque la solubilité est augmentée (123,7 ppbw au lieu de 124,3 ppbw) mais cela n'est pas très significatif.

5.4.4.2 Coefficient de diffusion et SSA

De la même façon que pour la solubilité, Thibert et Dominé [1998] ont indiqué que l'incertitude portant sur la valeur du coefficient de diffusion était de $\pm 60\%$, tout en précisant qu'il était plus probablement sur-estimé, du fait de l'existence possible de courts-circuits de diffusion dans les mono-cristaux utilisés dans leurs expériences. Deux simulations ont tout de mêmes été faites pour tester la sensibilité du modèle à ce paramètre, avec un coefficient de diffusion augmenté ou diminué de 60 %, et sont présentées sur la figure 5.7. Tout comme pour la solubilité d'équilibre,

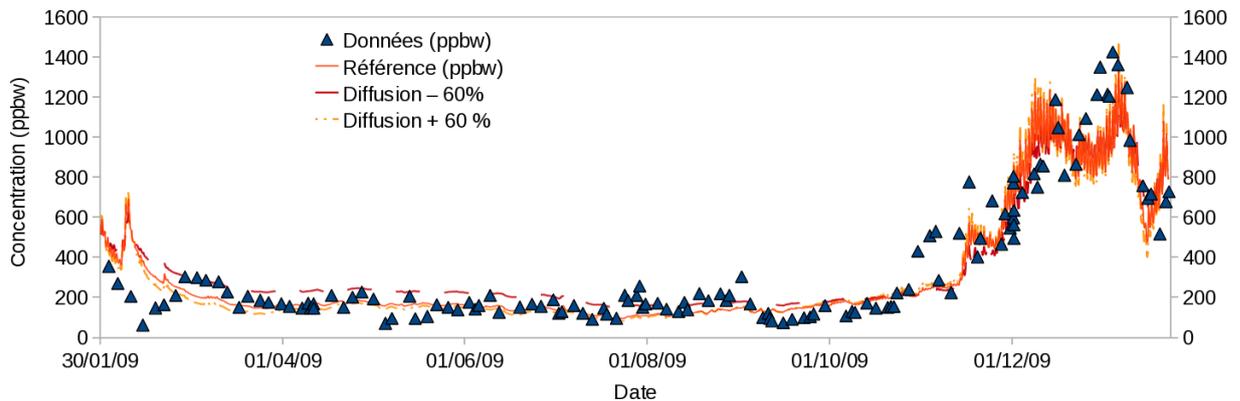


FIGURE 5.7 – Test de sensibilité effectué sur le coefficient de diffusion. Données mesurées : triangles bleus. Simulation de référence : courbe continue. Coefficient de diffusion abaissé de 60 % (courbe tiretée rouge foncée) et augmenté de 60 % (courbe pointillée et tiretée orange).

les résultats du modèle ne sont pas fortement affectés par ces changements (qui se traduisent dans les deux cas par une erreur légèrement accrue).

Au regard de la physique prise en compte dans le modèle, il faut noter qu'une augmentation du coefficient de diffusion (impliquant un temps plus important pour qu'une molécule se déplace du cœur du grain de neige vers sa périphérie, et inversement) va avoir un effet similaire à une diminution de la SSA (car à coefficient de diffusion constant, une augmentation du rayon va également se traduire par une inertie plus grande du grain au regard du déplacement des espèces chimiques). Ainsi, la diminution du coefficient de diffusion de 60 % se trouve contrebalancée par une augmentation de la SSA de sa valeur initiale de $38 \text{ m}^2 \cdot \text{kg}^{-1}$ à une valeur d'environ $50 \text{ m}^2 \cdot \text{kg}^{-1}$ (et avec ces paramètres ainsi changés, l'erreur globale se trouve légèrement améliorée par rapport à la simulation de référence, avec une valeur de 121,7 ppbw), donc les éléments indiquant une possible sous-estimation de la SSA de la neige de surface (voir p. 4.1.3.2) seraient cohérents avec l'idée d'un coefficient de diffusion légèrement surestimé.

5.4.4.3 Température

Comme cela a été évoqué au chapitre précédent, la comparaison entre les températures modélisées et celles mesurées par le réseau BSRN, sur la période de recouvrement de 3 mois,

a permis d'estimer l'erreur existant sur les valeurs modélisées. La comparaison détaillée de ces deux jeux de données a été développée en annexe A.5 ; en résumé, deux séries de températures ont été recalculées à partir des valeurs issues du modèle :

- la première avec un décalage constant de 2,65 K ;
- la seconde avec une amplitude légèrement augmentée pour reproduire au mieux celles observées.

Ces deux séries de températures ont été testées avec le modèle de diffusion dans le grain de neige, et les résultats sont présentés sur la figure 5.8. De façon prévisible, le changement de

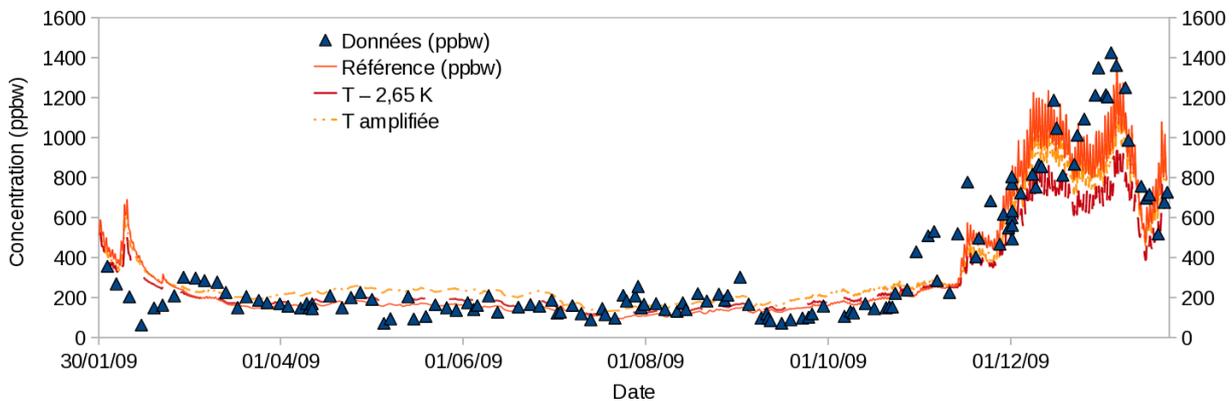


FIGURE 5.8 – Test de sensibilité effectué sur la température. Données mesurées : triangles bleus. Simulation de référence : ligne continue rouge. Soustraction d'une valeur constante de 2,65 K : courbe tiretée rouge foncé ; augmentation de l'amplitude de la température : courbe orange pointillée et tiretée

température induit une différence sensible sur les résultats obtenus, pour deux raisons :

- premièrement tous les processus pris en compte dans le modèle dépendent de la température : cela va de la masse volumique de la glace, pour laquelle la variation en fonction de la température est faible, aux différentes paramétrisations utilisées (solubilité d'équilibre thermodynamique, coefficients de diffusion dans l'air ou dans la glace, pression de vapeur saturante impliquée dans le processus de co-condensation) ; ainsi, un écart de température va se ressentir à toutes les étapes ;
- deuxièmement, la paramétrisation simplifiée de la co-condensation, qui explique la majeure

partie du signal observé l'été, a été ajustée au moyen des 3 paramètres A , B , et C , le premier d'entre eux jouant sur l'amplitude globale de la fraction de nitrate co-condensé; un changement de température se traduit immédiatement au niveau de la pression partielle de vapeur d'eau intervenant dans cette paramétrisation, et il faudrait donc re-ajuster ce paramètre A si une température autre que celle initialement utilisée était employée.

5.4.4.4 Conclusions de ces tests

Ces différents tests de sensibilité montrent que le comportement du modèle est relativement peu perturbé par les changements affectant les différentes variables, à l'exception de la température. L'ensemble de ces paramètres pouvant avoir des influences réciproques, il serait nécessaire de procéder à une optimisation d'ensemble en procédant à la variation simultanée de plusieurs paramètres, dans le but d'aboutir à la représentation la plus fidèle possible des données. Néanmoins, au regard des simplifications faites dans ce modèle, mais aussi de la limite de résolution des données d'entrée, les sources d'incertitudes sont multiples, et un tel travail d'optimisation n'aurait de sens que si les contraintes étaient plus nombreuses.

5.5 Conclusion

Grâce au développement d'un modèle destiné à intégrer les différents processus d'échange physico-chimiques intervenants entre l'air et la neige, il a été possible d'aboutir à une bonne reproduction des concentrations mesurées dans la neige de surface à Dome C, sur environ une année, en imposant en entrée du modèle les concentrations de nitrate atmosphériques mesurées. Il est apparu que durant l'hiver, les données s'expliquent principalement par l'équilibre de solubilité thermodynamique, et est donc bien reproduit par le modèle de diffusion dans un grain de neige sphérique dans lequel les valeurs de solubilité et de diffusivité suivent les paramétrisations données par Thibert et Dominé [1998]. On peut souligner ici que malgré l'extrapolation consécutive de ces paramétrisations par rapport à la gamme dans laquelle elles ont été déterminées (voir figure 4.5), il n'a pas été nécessaire de procéder au moindre ajustement de ces valeurs.

Les concentrations mesurées l'été montrent une sursaturation importante par rapport à l'équilibre thermodynamique, et ne peuvent être reproduites qu'avec la prise en compte d'un processus cinétique capable d'incorporer le nitrate dans la neige à des concentrations élevées : la co-condensation. Qualitativement parlant, ce processus dépend en premier lieu des pressions partielles de vapeur d'eau (il est nécessaire d'avoir de la vapeur d'eau disponible pour que les volumes condensés soient significatifs) et d'acide nitrique. La dépendance à cette dernière semble être similaire à celle constatée pour la solubilité d'équilibre thermodynamique, indiquant que même lorsque la co-condensation a lieu, le ré-équilibrage qui tend à s'opérer maintient une dépendance constante entre la composition de l'air et de la glace.

Quantitativement parlant, l'amplitude des concentrations mesurées l'été peut être reproduite via l'ajustement d'un paramètre. Néanmoins, cet ajustement n'est pas nécessairement significatif, pour deux raisons :

- premièrement, la photolyse du nitrate contenu dans la neige, qui n'a pas été prise en compte, conduirait nécessairement à un appauvrissement du grain de neige, et il conviendrait donc de ré-ajuster ce paramètre pour retrouver les concentrations mesurées ; néanmoins, il est clair qu'un ré-ajustement qui serait rendu nécessaire l'été pour accommoder un puits manquant tel que la photolyse du nitrate ne pourrait être très important, sans quoi les valeurs obtenues l'hiver, en l'absence de toute photochimie, ne seraient plus en accord avec les données ;
- deuxièmement, les profils de concentration en nitrate de la neige présentant l'été une très forte variation dans les premiers centimètres, l'influence de l'épaisseur échantillonnée est importante et l'amplitude "absolue" de la neige de surface est donc aussi difficile à caractériser qu'à mesurer.

C'est donc principalement la cohérence temporelle entre la paramétrisation proposée de la co-condensation et les mesures qui est significatif, et montre que la compréhension des échanges physico-chimiques entre l'air et la neige est correcte. De la même manière, l'allure temporelle des quantités adsorbées qui ne présentait aucune similitude avec les données était plus révélateur de

l'incompatibilité de ce processus que son amplitude, largement sur-estimée.

Cette étude montre également que les processus d'échange physico-chimiques existant entre l'air et la neige sont fondamentaux et peuvent à eux seul suffire à expliquer les évolutions observés de la composition chimique de la neige pour un composé aussi important que le nitrate. Ainsi, il apparaît clairement qu'un modèle visant à reproduire la chimie de la neige dans son ensemble ne peu pas faire l'impasse, comme ce fut le cas jusqu'ici, sur ces processus d'échange. Il est même raisonnable de dire, au vu des résultats de cette étude, que ces processus devraient constituer la base, le cœur d'un tel modèle.

Conclusions et perspectives

Conclusion générale

Cette thèse s'est attachée à explorer la chimie de la neige au sens large du terme, sous l'angle de la modélisation. Le nitrate – qui est une des principales espèces réactives contenues dans la neige, et dont l'importance sur la chimie des régions enneigées a été démontrée – a été au cœur de ce travail, qui s'est divisé en deux parties bien distinctes.

La première partie s'est construite sur l'hypothèse qu'une couche (quasi)-liquide existe à la surface des cristaux de neige, et qu'un mécanisme réactionnel tel que ceux existant en phase liquide pouvait être adapté pour décrire la photochimie du nitrate dans cette couche. L'intégralité des espèces chimiques présentes dans la neige était supposée contenue dans cette couche de surface ; la conversion entre les concentrations totales mesurées, et celles obtenues dans cette couche ainsi conceptualisée, nécessitait donc de paramétrer son volume. L'ensemble de cette démarche s'appuyant notablement sur une étude préalable, ces différentes hypothèses ainsi que la paramétrisation du volume de la couche (quasi)-liquide en étaient directement issues.

Nous disposons de mesures réalisées en laboratoire sur des échantillons de neige artificielle ou naturelle, qui avaient été soumis à la photolyse durant quelques heures, et dont les concentrations en nitrate et en nitrite avaient été déterminées à intervalles de temps réguliers. Une première étape de cette thèse a donc consisté à déterminer un mécanisme réactionnel capable de reproduire ces données, en procédant notamment à l'ajustement de plusieurs paramètres.

Après publication d'un article présentant les résultats obtenus, nous avons découvert une erreur dans la paramétrisation du volume de la couche (quasi)-liquide, qui, une fois corrigée, aboutissait à de multiples incohérences ne pouvant se résoudre simplement : en premier lieu, le volume recalculé n'était géométriquement plus compatible avec la notion de couche. En supposant alors que les espèces n'aient en fait pas été réparties de manière homogène sous forme de couche mais plutôt dans des micro-poches liquides (situées par exemple aux joints de grains), les concentrations prédites étaient néanmoins très élevées, et l'application d'un mécanisme réactionnel valable en phase aqueuse diluée devenait particulièrement inconfortable et suspecte. A fortiori, il est apparu que les expériences de laboratoire sur lesquelles s'appuyaient notre étude étaient insuffisantes pour permettre de contraindre le système, et d'aboutir à des résultats univoques et généralisables.

Ces différentes incohérences ou difficultés conceptuelles ont donné lieu à une discussion approfondie sur la démarche suivie jusqu'alors. Tout un faisceau d'éléments ont alors montré que l'identification de la chimie de la neige à une chimie de phase liquide était probablement inadaptée, car certaines études révèlent des réactivités chimiques très différentes selon que les molécules se trouvent à la surface de la glace ou en solution. Par ailleurs, si la surface de la glace présente indéniablement une transition "quasi-liquide", celle-ci est encore extrêmement mal connue. Aussi, indépendamment des diverses études qui montrent qu'elle ne peut pas être assimilée à une couche liquide, l'idée même de développer des modèles fondés exclusivement sur une couche (quasi)-liquide participe d'une démarche des plus hasardeuse, car elle nécessite de faire un grand nombre d'hypothèses (notamment sur le volume de cette couche, ou sur la répartition des différentes espèces chimiques entre cette couche et un éventuel autre compartiment non réactif), sans pour autant disposer de contraintes suffisantes pour les valider.

Cette sérieuse remise en cause du travail effectué jusqu'alors, et de l'approche utilisée, a donc nécessité de repenser les objectifs de cette thèse. Plus précisément, il semblait impératif que la nouvelle démarche employée se détache de la transition quasi-liquide de la glace, et ne nécessite plus une prise en compte explicite de celle-ci. L'étude de la chimie de la neige sous l'angle

des processus physico-chimiques d'échange entre l'air et la neige s'est alors imposée comme la meilleure démarche pouvant être menée à l'heure actuelle, en tenant compte des connaissances existant à ce sujet. Ce choix a également été dicté par les données expérimentales disponibles, indispensables à la validation d'un modèle.

La seconde partie de cette thèse s'est donc appuyée sur un jeu de données comportant les concentrations en nitrate dans la neige de surface et dans l'air à Dome C, sur une durée d'un an. Après une première étape destinée à recueillir toutes les données nécessaires et à en valider certaines par inter-comparaisons des mesures, nous avons développé un modèle construit autour du processus de diffusion en phase solide dans un grain de neige. La condition aux limites de la couche périphérique du grain était initialement donnée par la solubilité d'équilibre thermodynamique, et le forçage imposé par les concentrations en nitrate atmosphérique. Ce modèle inclut également un calcul indépendant des quantités de nitrate adsorbées à la surface du grain.

Plusieurs résultats ont ainsi été obtenus. Tout d'abord, il est apparu que la paramétrisation utilisée pour calculer les quantités adsorbées aboutissait à une importante sur-estimation, qui peut s'expliquer par des biais affectant les protocoles expérimentaux des études d'adsorption : d'une part, les surfaces de glace exposées aux gaz n'ont pas été caractérisées, et étaient probablement nettement plus étendues que la surface géométrique ; d'autre part, la diffusion dans le volume a presque toujours été négligée, alors que des études montrent qu'elle peut intervenir. Au-delà de l'écart constaté sur l'amplitude des concentrations surfaciques en nitrate, l'allure générale obtenue ne correspond absolument pas aux mesures. Ces deux arguments cumulés tendent donc à indiquer que l'adsorption n'aurait qu'une contribution mineure dans la concentration en nitrate de la neige de surface. Ceci nécessiterait toutefois d'être confirmé, notamment grâce à de nouvelles mesures de l'adsorption du nitrate sur la glace, qui tiennent compte de la surface réellement exposée et d'un terme de diffusion.

Le deuxième résultat de cette étude est ressorti des concentrations en nitrate calculées en phase solide, avec le processus de diffusion. Deux comportements distincts sont apparus : d'un côté, durant toute la période hivernale, les concentrations calculées sont en bon accord avec les

mesures, ce qui confirme que le nitrate présent en phase solide est significatif, et que ce réservoir nécessite bien d'être pris en compte dans les modèles. Durant la période estivale en revanche, les concentrations mesurées, qui présentent des valeurs élevées de plusieurs centaines de ppbw, ne parviennent pas à être reproduites par le modèle, qui prévoit des valeurs nettement plus faibles. Cela indique que durant cette période, la neige de surface se trouve assez fortement sursaturée par rapport à l'équilibre thermodynamique.

Cette incapacité du modèle à reproduire les concentrations mesurées l'été ne pouvait s'expliquer que par l'existence d'un autre processus d'incorporation, dont la cinétique soit plus rapide que la diffusion, et qui induise de plus des concentrations sensiblement supérieures à la solubilité d'équilibre thermodynamique : la co-condensation semblait alors pouvoir jouer ce rôle. L'implémentation de ce processus dans le modèle développé a nécessité de proposer une paramétrisation adaptée, car rien de semblable n'avait été réalisé jusqu'à présent. Dans un premier temps, en s'attachant à une description la plus réaliste possible de ce processus, nous avons fait appel à une loi de croissance cristalline et introduit un gradient de vapeur d'eau macroscopique (i.e. obtenu entre deux couches de neige séparées verticalement d'environ 4 mm). La paramétrisation ainsi obtenue permet d'aboutir à une reproduction satisfaisante des concentrations en nitrate mesurées dans la neige, et ce tout au long de l'année. Néanmoins, une étude plus approfondie serait nécessaire pour valider cette paramétrisation, et certaines dépendances incluses dedans nécessitent d'être affinées séparément. Par conséquent, nous avons proposé une seconde paramétrisation "empirique", plus simplifiée, comportant uniquement une dépendance aux pressions partielles d'eau et d'acide nitrique au niveau de la seule neige de surface étudiée. Tout comme avec la première paramétrisation développée, les concentrations mesurées parviennent à être bien reproduites sur l'ensemble de la période.

Bien que le travail réalisé dans cette dernière partie ait valeur de prospective, il apparaît déjà clairement que les concentrations en nitrate mesurées dans la neige de surface à Dome C sont fortement gouvernées par les processus d'échanges physico-chimiques. L'accord obtenu avec les données reste en partie qualitatif, car l'amplitude absolue des concentrations est incertaine :

-
- les mesures elles-mêmes, réalisées sur la neige de surface, sont sensiblement affectées par l'épaisseur échantillonnée, car les profils de concentration observés l'été présentent de très forts gradients dans les premiers centimètres ;
 - au niveau du modèle par ailleurs, la seconde paramétrisation de la co-condensation nécessite l'ajustement de trois paramètres, dont un qui détermine l'amplitude absolue.

Néanmoins, l'allure générale des concentrations modélisées, une fois son amplitude totale ajustée, présente des caractéristiques (pics marqués, épaulements) tout à fait en accord avec les mesures, ce qui tend à indiquer que les échanges physico-chimiques sous-jacents sont relativement bien reproduits dans le modèle développé.

Les résultats obtenus dans la seconde partie de cette thèse représentent donc un apport conséquent pour la modélisation de la chimie de la neige, car ils montrent que les processus d'échange physico-chimiques jouent un rôle important, voire fondamental, pour expliquer les concentrations du nitrate dans la neige. Ceci prouve que le développement de modèles destinés à reproduire l'évolution chimique de la neige doit impérativement prendre en compte ce type d'échanges, et que la seule "couche (quasi)-liquide", au-delà des fortes incertitudes pesant dessus, ne peut suffire à donner une représentation correcte des phénomènes mis en jeu.

Perspectives

Malgré les difficultés qui ont pesé sur ce travail de thèse, plusieurs éléments importants en ressortent, et sont autant de perspectives pour améliorer la modélisation de la chimie de la neige. Cela concerne d'une part les expériences qu'il conviendrait de mener pour palier certaines incertitudes qui demeurent, et d'autre part l'utilisation qui peut être faite du modèle développé, et les améliorations qui peuvent être envisagées.

Dans la seconde partie de cette thèse, la paramétrisation de l'adsorption s'est révélée être largement surestimée, puisqu'elle aboutit à des concentrations nettement supérieures à ce qui

est mesuré sur le terrain. Même si la justification proposée semble bien en mesure d'expliquer l'écart observé, il conviendrait de mener de nouvelles études à ce sujet, qui soient en mesure de réduire les incertitudes actuelles ; pour cela :

- la surface exposée doit impérativement être caractérisée précisément ;
- la fraction de gaz susceptible d'être intégrée dans le volume de la glace par des processus diffusifs doit être également prise en considération et quantifiée.

Par ailleurs, la co-condensation représente évidemment le processus qui nécessite le plus, à l'heure actuelle, de faire l'objet de nouvelles études, pour aider à mieux le caractériser. En premier lieu, des études similaires à celles présentées mériteraient d'être complétées en faisant appel à des gammes de pressions partielles et de températures plus étendues, et en procédant à des séries de mesures permettant de préciser les dépendances existantes. Cela pourrait, en retour, permettre de mieux conceptualiser ce processus, qu'il est réellement difficile d'appréhender de manière théorique car il met en jeu une cinétique à micro-échelle délicate à déterminer.

Enfin, les diverses paramétrisations employées (pour la solubilité d'équilibre et le coefficient de diffusion notamment) pourraient être affinées par de nouvelles études, menées elles aussi dans des gammes de températures et de pressions partielles plus vaste ; toutefois les paramétrisations actuelles aboutissent déjà à un bon accord avec les données, et l'investigation de ces mêmes processus pour d'autres composés chimiques pourrait revêtir un intérêt plus important, dans l'idée de généraliser le modèle développé à d'autres espèces chimiques.

Au regard du modèle développé, deux principales perspectives, qui pourraient être complémentaires l'une à l'autre, peuvent être envisagées. La principale, qui nécessiterait un investissement important, consisterait à étendre le modèle réalisé pour la seule neige de surface à l'ensemble du manteau neigeux, en procédant à une description stratifiée de celui-ci comme c'est le cas dans les modèles physiques existants. Un tel développement nécessiterait d'ailleurs une bonne prise en compte de la physique de la neige elle-même, et le couplage à un modèle physique serait une solution envisageable (à condition que le paramètre clé des échanges air – neige, i.e. la SSA, y soit effectivement pris en compte de façon robuste).

La seconde perspective, plus spéculative, concerne l'introduction des isotopes du nitrate dans ce modèle, afin de déterminer la part que peuvent jouer les processus d'échanges physico-chimiques dans la signature isotopique du nitrate mesuré. En effet, il est connu que les processus diffusifs induisent un fractionnement isotopique (car ce processus dépend de la masse), or la diffusion en phase solide est réellement au cœur du modèle développé, et on peut donc imaginer (de façon très hypothétique mais néanmoins juste en terme de mécanismes mis en jeu) que l'enrichissement isotopique du nitrate constaté dans le manteau neigeux soit en partie attribuable à des vitesses de diffusion différentes à l'intérieur des grains de neige.

Science *et* conscience...

Pour conclure cette thèse, il nous semble important de souligner que la problématique de la chimie de la neige, et en particulier de sa modélisation, a fait jusqu'à maintenant l'objet de plusieurs études, mais qui comportaient pour certaines de fortes simplifications qui ne peuvent pas être validées : le concept de couche (quasi)-liquide nécessite de faire de nombreuses hypothèses, pour lesquelles il n'existe pas, à l'heure actuelle, de données ni de technique de mesure adaptée. À plus forte raison, plusieurs études indiquent clairement que la transition quasi-liquide de la surface de la glace n'est pas assimilable à une couche liquide (ni sur le plan de la chimie, ni sur le plan de la physique), donc tenter de reproduire l'évolution chimique de la neige au moyen de mécanismes valables en phase liquide semble inadapté.

L'approche mise en place dans la seconde partie de cette thèse participe d'une démarche que nous pensons rigoureuse et fiable, dans la limite des simplifications *justifiées* qui sont effectuées ; mais il convient de se garder de toute généralisation qui ne serait pas consciencieusement validée. Par exemple, les données de Dome C, sur le plateau Antarctique, ont permis de s'affranchir de certains aspects du problème tel que le rôle des aérosols, car ils y sont présents en quantités négligeables ; si ce n'était pas le cas, leur rôle devrait être étudié précisément avant de pouvoir appliquer un modèle comme celui développé ici.

La devise rabelaisienne aura toujours sa raison d'être pour un sujet comme celui-ci.

Annexe A

Annexes techniques

A.1 Considérations géométriques rendant la paramétrisation déduite de Cho *et al.* [2002] incompatible avec la représentation d’une couche quasi-liquide en surface des grains

Le calcul présenté dans cette annexe vise à montrer que l’équation proposée par Cho *et al.* [2002], employée dans la première partie de cette thèse pour paramétrer le volume de la couche (quasi)-liquide, est inadaptée et aboutit à une incohérence : en effet, le volume calculé est trop faible pour pouvoir former une couche, contrairement à ce qui était supposé dans la conceptualisation choisie (voir p. 56) ; cette représentation était elle-même nécessaire pour faire le lien avec la transition quasi-liquide observée à la surface de la glace.

L’exemple choisi ici a été pris dans un cas “favorable”, destiné à maximiser le volume prédit par l’équation de Cho *et al.* [2002] et ainsi, autant que possible, maximiser l’épaisseur de la couche (quasi)-liquide. Malgré cela, l’épaisseur calculée est inférieure à une monocouche d’eau, ce qui est évidemment impossible.

Les expériences réalisées sur de la neige artificielle ont utilisé des solutions de nitrate de sodium (NaNO_3) et/ou de nitrite de sodium (NaNO_2). Pour se placer dans le cas le plus favorable, la concentration totale choisie (i.e. $([\text{NO}_3^-] + [\text{NO}_2^-]) \times 2$) est celle du lot 1, la plus élevée des quatre lots étudiés ($25,2 \times 10^{-6}$ M, voir p. 82).

Comme nous l’avons vu dans la partie 3.1.1.1, l’extrapolation sous la température d’eutectique de l’approche théorique menée par Cho *et al.* [2002] est délicate, donc pour ce calcul, nous choisissons de nous limiter à la température d’eutectique de NaNO_3 , d’environ $-17,6$ °C [Marion, 2002]. Le choix de cette température supérieure à celle des expériences (réalisées à -31 °C) a donc également pour effet d’aboutir à un volume plus élevé qu’il ne serait si l’équation 3.2 était calculée à plus faible température.

Avec ces valeurs, la formule 3.2 donne une fraction d’eau $\phi_{\text{H}_2\text{O}} = 2,51 \times 10^{-6}$

La concentration molaire initiale étant très faible, on peut l’assimiler à une concentration molale, et ainsi, la concentration molale de la couche (quasi)-liquide est donné par $[\text{NaNO}_3]_{\text{CQL}} = [\text{NaNO}_3]_{\text{ini}} / \phi_{\text{H}_2\text{O}} = 5,0$ mol/kg soit environ 4,3 mol/L. Le rapport volumique de la couche (quasi)-liquide est alors de $\phi_{\text{H}_2\text{O, vol}} = 2,92 \times 10^{-6}$.

Le protocole de fabrication de la neige artificielle permet d'estimer le rayon des grains obtenus : un tamisage a été effectué au travers d'une maille de 500 μm , donc le rayon maximum des grains est de 250 μm . Une évolution de la taille des grains peut avoir eu lieu au cours du stockage des échantillons avant utilisation, mais on suppose ici qu'elle était négligeable. Ainsi, en supposant des grains sphériques recouverts d'une pellicule de solution (voir p. 56), et en connaissant le rayon r de ces grains et le rapport volumique entre la pellicule et le grain, l'épaisseur e peut se déduire simplement de l'équation suivante :

$$e = r - \sqrt[3]{r^3 \cdot (1 - \phi_{\text{vol}})} \quad (\text{A.1})$$

L'épaisseur ainsi calculée est de $2,4 \times 10^{-10}$ m. L'épaisseur d'une monocouche d'eau est supérieure à cela ($\sim 3,7 \times 10^{-10}$ m, [Xu *et al.*, 2010]), donc même en ayant choisi un cas *très* favorable à un volume de couche (quasi)-liquide élevé (concentrations les plus élevées de celles utilisées, et température supérieure de plus de 10 K à celle des expériences), on constate que la paramétrisation utilisée de Cho *et al.* [2002] amène à une incohérence avec la géométrie supposée, puisqu'il est impossible de recouvrir les grains d'une pellicule d'épaisseur au-moins égale à celle d'une monocouche d'eau.

Par conséquent, la justification de l'existence d'une couche (quasi)-liquide sur la base de la transition quasi-liquide existant à la surface de la glace est erronée ; soit il convient de supposer l'existence de petits volumes *liquides*, qui puissent être paramétrés par l'équation 3.2 donnée par Cho *et al.* [2002], mais il ne pourraient alors pas former une couche à la surface des grains ; soit on tient à conserver l'hypothèse d'une couche en surface des grains mais alors celle-ci ne pourrait pas être paramétrée grâce à l'équation 3.2 donnée par Cho *et al.* [2002].

Il est à noter qu'un calcul similaire avait été fait plusieurs années auparavant par Weller *et al.* [2004], qui avaient remarqué que l'épaisseur (d'environ 1 Å dans leur cas, pour une température de -30 °C) était incompatible avec la représentation d'une *couche* en surface des grains de neige.

A.2 Dépendance en température de la paramétrisation de l'adsorption

Au chapitre 4 a été montré la dépendance en pression de la paramétrisation de l'adsorption retenue (voir figure 4.6 page 135). La paramétrisation retenue, donnée par Crowley *et al.* [2010], présente une dépendance marquée à la température, et n'a été validée par des mesures qu'entre 214 et 240 K, tandis qu'elle est extrapolée dans toute la gamme des températures de surface observées à Dome C ($\sim 200 - 250$ K).

Sur la figure A.1 sont représentées quelques courbes donnant la couverture surfacique en fonction de la température, pour différentes valeurs de pression partielle représentatives de celles mesurées à Dome C. On constate que la couverture surfacique augmente fortement (et de façon exponentielle) lorsque la température décroît, avant d'atteindre un palier correspondant à une surface saturée.

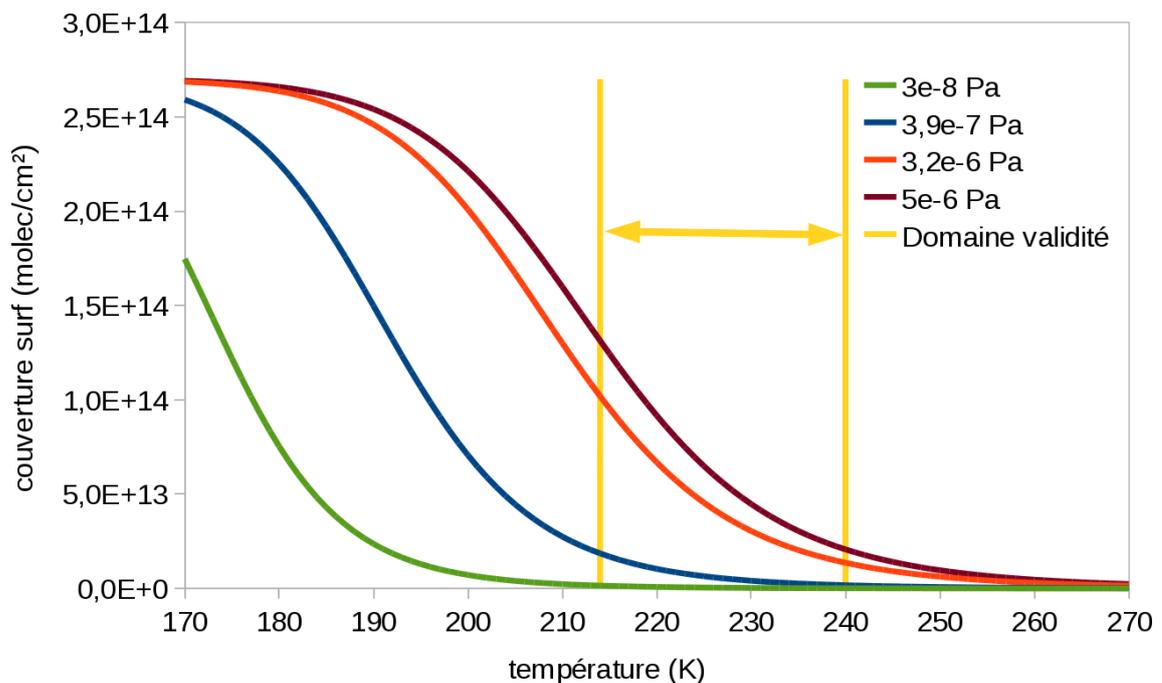


FIGURE A.1 – Allure de la variation de la couverture surfacique en fonction de la température pour différentes pressions partielles d'acide nitrique. L'intervalle de température sur lequel cette paramétrisation a été validée est figuré; cette paramétrisation a été extrapolée jusqu'à des températures d'environ 200 K et 255 K, lorsque la couverture surfacique adsorbée a été calculée à Dome C (voir chapitre 5).

A.3 Importance de la surface de glace exposée dans les expériences d'adsorption

Afin de donner des ordre de grandeur sur les erreurs potentiellement commises en ne tenant pas compte de la surface exposée au gaz d'une part, et en ignorant les phénomènes diffusifs d'autre part, nous proposons ici une schématisation extrêmement simplifiée, dans un seul but didactique. La figure A.2 représente schématiquement la configuration d'un tube de flux tel

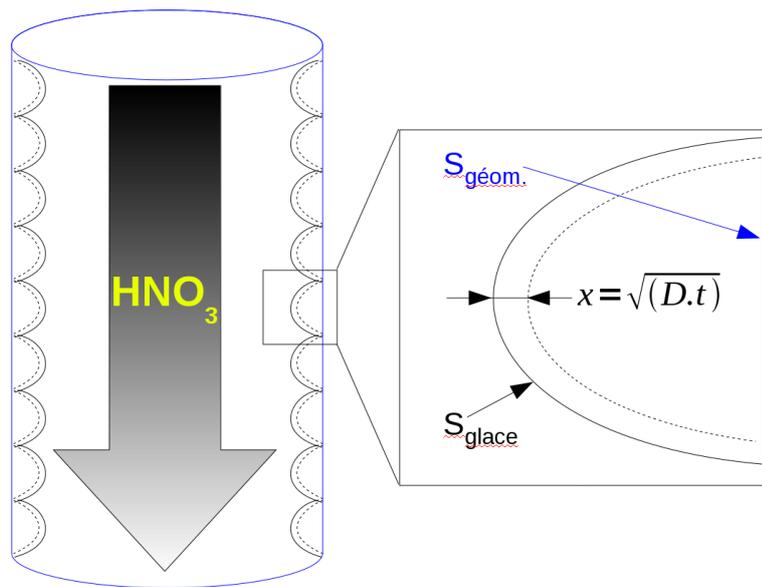


FIGURE A.2 – Tube aux parois recouvertes de glace, dans lequel circule un flux de gaz contenant de l'acide nitrique, qui va progressivement s'adsorber sur la surface de la glace, résultant en un appauvrissement progressif. Partie de droite (zoom) : durant le temps des expériences, le nitrate est supposé pouvoir diffuser, sur une distance approximativement donnée par la racine du coefficient de diffusion multiplié par le temps.

qu'utilisé dans les études d'adsorption, dans lequel la surface de glace réellement exposée au gaz, schématisée par des portions de sphères approximatives, est supérieure à la surface géométrique du tube.

Afin de fixer les idées, nous proposons ici deux applications numériques, pour une température de 214 K et une pression partielle d'acide nitrique de $9,2 \cdot 10^{-7}$ Pa :

- la première, en supposant que la surface géométrique est similaire à la surface de glace, et que les parois du tube sont recouvertes d'une épaisseur de glace juste suffisante pour que la diffusion parvienne à "remplir" la couche formée pendant la durée de l'expérience ;
- la seconde, en supposant que la surface de glace soit 10 fois plus grande que la surface géométrique (ordre de grandeur réaliste fondé sur les résultats de l'étude de Leu *et al.* [1997]).

À la température et à la pression partielle choisies, Ullerstam *et al.* [2005] ont indiqué une

couverture surfacique de $2,1 \cdot 10^{12}$ molécules. cm^{-2} , calculée en négligeant toute fraction absorbée dans le volume de la glace. Nous considérerons que cette valeur correspond donc à la quantité totale prélevée par la glace.

Dans les deux cas, nous considérerons qu'une petite pellicule de glace a pu être affectée par la diffusion, et son épaisseur, x , peut être estimée par la relation suivante : $x = \sqrt{(D.t)}$. Le coefficient de diffusion calculé à cette température (cf. équation 4.3) vaut $8,7 \cdot 10^{-13} \text{ cm}^2 \text{ s}^{-1}$. En considérant une durée d'environ 400 s pour les expériences d'adsorption menées par Ullerstam *et al.* [2005], l'épaisseur de glace susceptible d'avoir été affectée par la diffusion du nitrate, est donc d'environ $1,9 \cdot 10^7$ m. Enfin, on supposera pour simplifier que cette pellicule de glace affectée par la diffusion a atteint l'équilibre de solubilité, dont la fraction molaire, dans les conditions de pression et de température considérées, vaut $X_{\text{HNO}_3} \simeq 8,3 \cdot 10^{-8}$ (d'après l'équation 4.2)

Dans le premier cas considéré, le nombre de molécules présentes dans cette pellicule de glace peut simplement se calculer d'après :

$$S_{\text{géom.}} \times x \times \rho_{\text{glace}} \times (M_{\text{H}_2\text{O}})^{-1} \times X_{\text{HNO}_3} \times N_A \quad (\text{A.2})$$

N_A est ici le nombre d'Avogadro. Avec $\rho_{\text{glace}}(214 \text{ K}) \simeq 925 \text{ kg.m}^{-3}$, et pour une surface unitaire $S_{\text{géom.}} = 1 \text{ cm}^2$, cela aboutit à une valeur de $4,8 \cdot 10^{10}$ molécules, soit à peine plus de 2 % du nombre total de molécules prélevées par la glace. N'ayant pas de conversions à faire sur la surface, ce pourcentage représente également l'erreur commise sur la valeur calculée de la couverture surfacique.

Dans le second cas, où la surface de glace serait 10 fois supérieur à la surface géométrique, le volume de la pellicule périphérique de la glace va également être multiplié par un facteur 10, et par conséquent le nombre de molécules également, qui passe à ~ 23 % du nombre total de molécules prélevées par la glace. Dans cette situation, la couverture surfacique doit être recalculée, en divisant le nombre de molécules restant par la surface réellement exposée, ce qui aboutit à une couverture surfacique d'environ $1,6 \cdot 10^{11}$ molécules. cm^{-2} , soit une valeur 13 fois plus faible que la valeur initiale négligeant à la fois les effets diffusifs et la surface réelle de glace probablement plus grande que la surface géométrique.

Les calculs présentés ici n'ont évidemment aucune autre valeur que de montrer que la sensibilité des résultats à la surface de glace exposée est réellement importante, et est même accrue lorsque l'on prend en compte, ici de manière excessivement simpliste, les phénomènes diffusifs.

A.4 Validation du schéma de résolution de l'équation de diffusion dans le grain de neige

La concentration de la surface du grain de neige étant déterminée par l'équilibre de solubilité dans la glace, l'étape suivante consiste en la résolution numérique de l'équation de diffusion, afin d'obtenir le profil de concentration existant dans le grain de neige. S'agissant d'un milieu homogène (l'ensemble du grain de neige a les mêmes propriétés) et à symétrie sphérique (la concentration d'une couche ne dépend que du rayon de celle-ci), l'équation à résoudre est donc :

$$\frac{\partial C}{\partial t} = D \left(\frac{2}{r} \frac{\partial C}{\partial r} + \frac{\partial^2 C}{\partial r^2} \right) \quad (\text{A.3})$$

avec C la concentration en nitrate dans la couche de rayon r . En faisant le changement de variable $U = C \times r/R$ (R étant le rayon du grain de neige déduit de la valeur de la SSA), l'équation précédente peut se réécrire :

$$\frac{\partial U}{\partial t} = D \left(\frac{\partial^2 U}{\partial r^2} \right) \quad (\text{A.4})$$

Afin de pouvoir résoudre numériquement cette équation aux dérivées partielles, il faut la discrétiser à la fois en espace et en temps. La dérivée temporelle entre les pas de temps t et $t + 1$ va être calculée pour la couche n selon l'équation :

$$\frac{\partial U}{\partial t} = \frac{U_n^{t+1} - U_n^t}{\Delta t} \quad (\text{A.5})$$

La dérivée spatiale va quant à elle être calculée en faisant une moyenne pondérée sur ses valeurs aux pas de temps t et $t + 1$ selon l'équation suivante :

$$\frac{\partial^2 U}{\partial r^2} = \Theta \frac{U_{n+1}^{t+1} - 2U_n^{t+1} + U_{n-1}^{t+1}}{\Delta r^2} + (1 - \Theta) \frac{U_{n+1}^t - 2U_n^t + U_{n-1}^t}{\Delta r^2} \quad (\text{A.6})$$

dans laquelle la valeur de Θ va déterminer le type de schéma numérique utilisé : une valeur de 0,5 correspondant à un schéma de Crank Nicolson, une valeur de 1 à la méthode Euler arrière. En posant le facteur $\alpha = \frac{D \times \Delta t}{\Delta r^2}$ l'équation (A.4) discrétisée devient :

$$\begin{aligned} & (-\alpha\Theta)U_{n-1}^{t+1} + (1 + 2\alpha\Theta)U_n^{t+1} - (\alpha\Theta)U_{n+1}^{t+1} = \\ & \alpha(1 - \Theta)U_{n-1}^t + (1 + 2\alpha(\Theta - 1))U_n^t + \alpha(1 - \Theta)U_{n+1}^t \end{aligned} \quad (\text{A.7})$$

Le maillage a été choisi de façon à simplifier les conditions aux limites (voir figure A.3), qui vont déterminer la façon dont vont être calculées les concentrations aux pas d'espace 1 et N : dans les deux cas, il s'agit de conditions aux limites de type Dirichlet, pour lesquelles les concentrations sont fixées :

- au pas d'espace 1, correspondant à $r = 0$, la concentration est nulle car le volume est nul, donc $\forall t, U_1^t = 0$

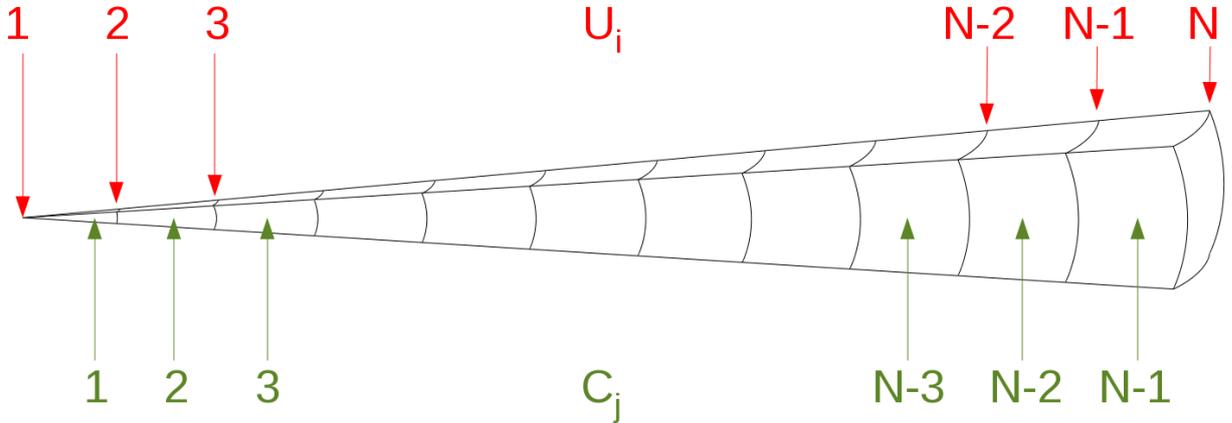


FIGURE A.3 – Section de sphère représentant le maillage choisi, destiné à simplifier la prise en compte des conditions aux limites. La concentration réduite U est imposée à $i=1$ ($U = 0$) et $i=N$ ($U = \text{solubilité}$), et calculée aux autres pas d'espace. La concentration C est alors recalculée par interpolation linéaire.

- au pas d'espace N , correspondant à $r = R$, la concentration est fixée par l'équilibre de solubilité air-glace, i.e. $\forall t, U_N^t = C_{solub}^t$.

On écrit donc l'équation (A.7) munie de ses conditions aux limites sous la forme matricielle suivante :

$$\begin{pmatrix} 1 & 0 & 0 & \mathbf{0} \\ -\alpha\theta & 1+2\alpha\theta & -\alpha\theta & \\ & \ddots & \ddots & \ddots \\ & & -\alpha\theta & 1+2\alpha\theta & -\alpha\theta \\ \mathbf{0} & 0 & 0 & 1 \end{pmatrix} \begin{pmatrix} U_1^{t+1} \\ U_2^{t+1} \\ \vdots \\ U_{N-1}^{t+1} \\ U_N^{t+1} \end{pmatrix} = \begin{pmatrix} 0 & 0 & 0 & \mathbf{0} \\ \alpha(1-\theta) & 1+2\alpha(\theta-1) & \alpha(1-\theta) & \\ & \ddots & \ddots & \ddots \\ & & \alpha(1-\theta) & 1+2\alpha(\theta-1) & \alpha(1-\theta) \\ \mathbf{0} & 0 & 0 & C_{solub.}^{t+1}/C_{solub.}^t \end{pmatrix} \begin{pmatrix} U_1^t \\ U_2^t \\ \vdots \\ U_{N-1}^t \\ U_N^t \end{pmatrix} \quad (\text{A.8})$$

La résolution va faire appel à la fois à un schéma de type Crank Nicolson ($\theta = 0,5$) et, pour éviter l'apparition d'oscillations inhérentes à ce schéma numérique, à un Euler arrière ($\theta = 1$), un peu moins précis, et utilisé périodiquement (par exemple une fois toutes les 10 itérations). Précisons que les oscillations pouvant apparaître avec un schéma de Crank Nicolson sont également évitées par le choix d'un pas de temps de résolution plus petit. Numériquement, la résolution de l'équation (A.8) peut faire appel à une inversion de matrice "brutale" qui va représenter, pour chaque pas de temps de calcul, un nombre d'opérations élémentaires proportionnel au nombre

de lignes N , élevé au cube. Or, les matrices étant tridiagonales, des algorithmes plus spécifiques existent et permettent de limiter le nombre d'opérations à une valeur proportionnelle à N ; ceci présente le double avantage de réduire le temps de calcul, et la taille des matrices (3 vecteurs de taille N utilisés au lieu d'une matrice (N,N)). Un tel algorithme utilise une méthode de type pivot de Gauss. On réécrit l'équation (A.8) comme suit :

$$\begin{pmatrix} b_1 & c_1 & & & \mathbf{0} \\ a_2 & b_2 & c_2 & & \\ & a_3 & b_3 & \cdot & \\ & & \cdot & \cdot & c_{N-1} \\ \mathbf{0} & & & a_N & b_N \end{pmatrix} \begin{pmatrix} U_1^{t+1} \\ U_2^{t+1} \\ \cdot \\ \cdot \\ U_N^{t+1} \end{pmatrix} = \begin{pmatrix} d_1 \\ d_2 \\ \cdot \\ \cdot \\ d_N \end{pmatrix} \quad (\text{A.9})$$

L'algorithme de résolution, proposé par Conte et de Boor [1980] et implémenté dans le modèle développé, est le suivant :

```
! Forward elimination phase
! =====
IF(b(1)==0.d0)THEN
  PRINT*,"Premier coef nul : erreur"
  STOP
END IF
DO im=2,nb_couches
  mfact=a(im)/b(im-1)
  b(im)=b(im)-mfact*c(im-1)
  d(im)=d(im)-mfact*d(im-1)
END DO

! Backward substitution phase
! =====
IF(b(nb_couches)==0.d0)THEN
  PRINT*,"Dernier coef nul : erreur"
  STOP
END IF
U(nb_couches)=U(nb_couches)/b(nb_couches)
DO im=nb_couches-1,1,-1
  U(im)=(d(im)-c(im)*U(im+1))/b(im)
END DO
```

Afin de valider le modèle ainsi obtenu, il est possible de se référer à des solutions analytiques obtenues pour des cas simples. On trouve ainsi dans Carslaw et Jaeger [1959] les solutions à un problème analogue de conductivité thermique, obtenu pour une sphère initialement à 0°C dont la surface serait initialement portée à la température T_0 , et dont la conductivité thermique est notée κ :

- la température d'une couche de rayon r à un instant t est donnée par :

$$T = T_0 + \frac{2RT_0}{\pi r} \sum_{n=1}^{\infty} \frac{-1^n}{n} \sin\left(\frac{n\pi r}{R}\right) e^{-\kappa n^2 \pi^2 t / R^2} \quad (\text{A.10})$$

- la limite de cette température lorsque r tend vers 0 (i.e. assimilable à la température de la couche n° 1, au centre de la sphère) est obtenue selon la formule qui suit :

$$T = T_0 + 2T_0 \sum_{n=1}^{\infty} -1^n e^{-\kappa n^2 \pi^2 t / R^2} \quad (\text{A.11})$$

- enfin, la température moyenne de la sphère est donnée par :

$$T = T_0 - \frac{6T_0}{\pi^2} \sum_{n=1}^{\infty} \frac{1}{n^2} e^{-\kappa n^2 \pi^2 t / R^2} \quad (\text{A.12})$$

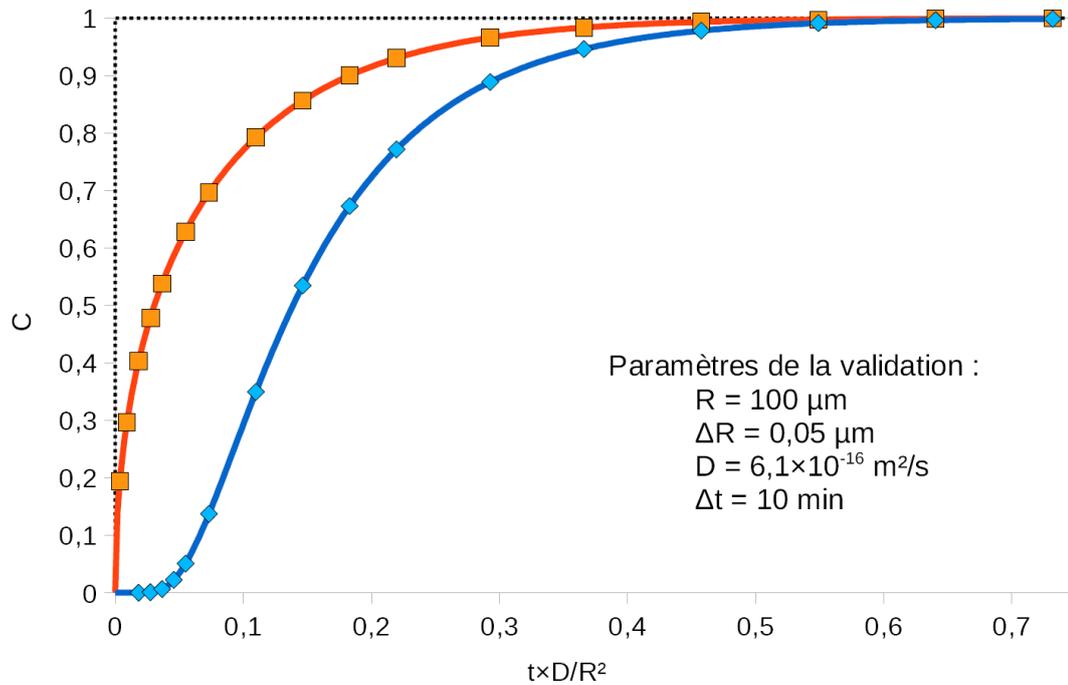


FIGURE A.4 – Solutions analytiques (symboles) et numériques (lignes continues) de la concentration au centre (bleu) et de la concentration moyenne (orange) d'une sphère soumise à un créneau de concentration (en pointillés noirs)

En bloquant certaines fonctionnalités de notre modèle, on peut se placer dans le cas analogue d'un créneau de concentration intervenant à $t=0$ alors que la concentration est nulle dans tout le grain. La figure A.4 montre la concentration moyenne du grain et celle de la première couche (au centre de la sphère) obtenues d'une part avec le modèle (traits continus) et par calcul

des solutions analytiques¹ (symboles). On voit bien graphiquement que le modèle reproduit parfaitement la solution analytique ; une étude plus rigoureuse des résultats montre que l'erreur relative entre le modèle et la solution analytique est nulle ou très faible ($\leq 0,01\%$).

Le choix d'une grille de résolution numérique avec des conditions aux limites en $r=0$ et en $r=R$ aboutit donc à l'obtention des concentrations aux frontières des "boîtes" que sont les couches concentriques ; on recalcule, pour finir, la concentration au centre des couches par interpolation linéaire, i.e. en faisant la moyenne des concentrations aux limites inférieures et supérieures de la "boîte" considérée.

A.5 Validation des données de température de surface

Au chapitre 4, les données disponibles pour la température de surface ont été présentées, et comportaient d'une part des mesures de terrain sur une période de 4 mois, et d'autre part des valeurs modélisées sur une période de plus d'un an. La comparaison de ces deux séries de données révèle trois décalages (voir figures A.5 et A.6) :

- le plus marqué est un biais du modèle vers des températures plus élevées ;
- le second est une amplitude diurne prédite par le modèle légèrement plus faible que celle mesurée ;
- enfin, un léger décalage temporel est visible.

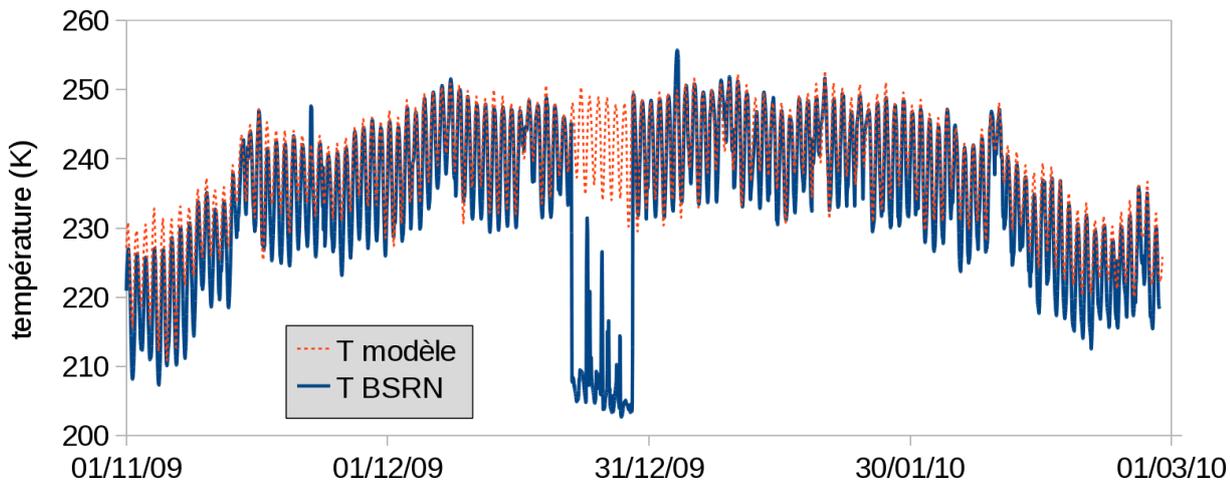


FIGURE A.5 – Comparaison des séries temporelles de la température de surface à Dome C calculées d'après les mesures de (densité de) flux radiatif d'une part (courbe bleue) et par modélisation d'autre part (courbe rouge).

Il pourrait être envisagé de recalibrer les données issues du modèle en fonction de celles issues des mesures de terrain, mais cela n'est pas simple, pour plusieurs raisons :

1. Les sommes entre 1 et l'infini ont été simplement calculées entre 1 et 10 avec une calculatrice ; cette valeur maximum de 10 dans les sommes calculées est néanmoins suffisante par rapport à la précision machine, i.e. une valeur supérieure ne change pas le résultat tout en ralentissant le calcul.

- d’une part, les données de terrain ne sont pas exemptes d’erreurs, comme cela est visible sur la figure A.5 : il peut s’agir de longues périodes de valeurs aberrantes, comme par exemple du 22/12 au 29/12, mais aussi de valeurs aberrantes plus ponctuelles (ou affectant seulement quelques points successifs) comme celles repérables le 22/11 et le 03/01 ; ces points sont clairement erronés, car il sortent de l’enveloppe de la variation observée, mais il peut également y avoir des points erronés à l’intérieur de cette enveloppe dont il ne sera pas possible de déterminer l’exactitude ; seule une redondance des instruments de mesure permettrait d’améliorer la fiabilité de telles séries de données ;
- d’autre part, les données de terrain n’ont été communiquées que sur une période restreinte, couvrant les mois d’ensoleillement maximal, et recalcr les données modélisées toute l’année sur cette seule base de 3 mois de mesures serait elle-même une source d’erreur potentielle, donc ne présenterait pas de réel intérêt.

Les modélisations “principales” ont donc été réalisées sur les données initiales modélisées. Dans les essais qui suivent, les données modélisées ont été recalées en vue de réduire l’écart avec les mesures ; ceci a permis de créer deux jeux de données supplémentaires pour les températures, qui ont servi à un test de sensibilité à la température du modèle développé au chapitre 5. Ces recalages ont permis de diminuer l’écart existant entre ces deux séries de données, et ainsi d’estimer l’incertitude portant sur le jeu de données utilisé.

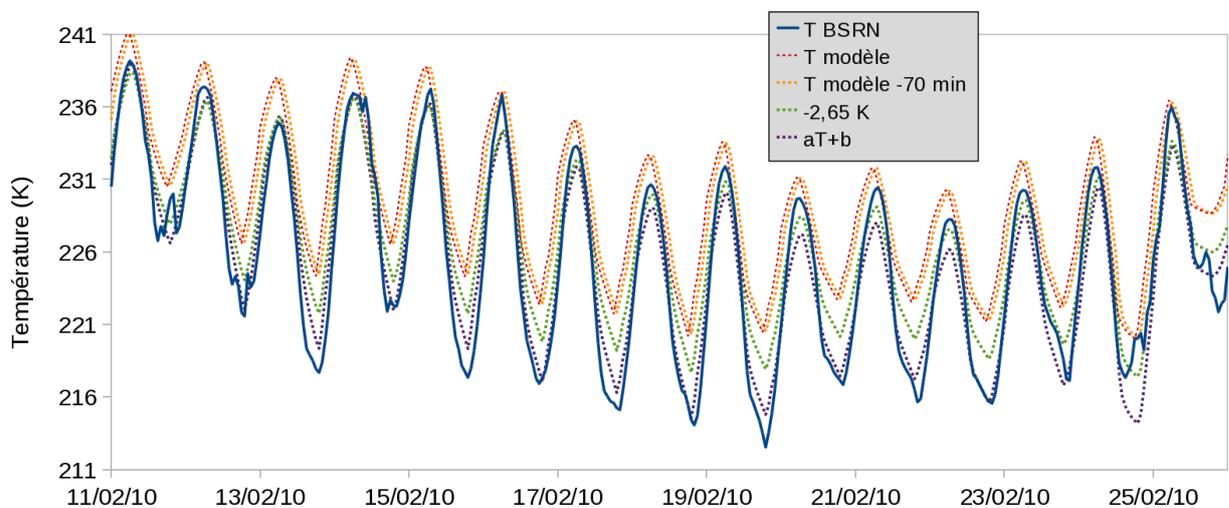


FIGURE A.6 – Comparaison des séries temporelles de la température de surface à Dome C calculées d’après les mesures de (densité de) flux radiatif d’une part (courbe bleue) et par modélisation d’autre part : série initiale (courbe rouge), série initiale décalée de 70 min (courbe orange), puis décalée de $-2,65$ K (courbe verte) puis modifiée linéairement (courbe violette, voir texte).

A.5.1 Décalage temporel

Tout d’abord, un décalage temporel est observé, les données modélisées étant “en avance” sur les mesures. Une première explication à ce décalage vient du fait que les données de terrain enregistrées à l’heure H correspondent à la moyenne sur l’heure écoulée, tandis que les valeurs modélisées à l’heure H correspondent exactement à celles reconstruites à cet instant. Ceci explique donc un décalage constant de 30 minutes. Une seconde explication vient de l’équation de l’heure, qui implique qu’en un lieu donné, le midi solaire ne coïncide pas nécessairement avec le midi horaire. À Dome C, sur les 4 mois considérés, le midi solaire est obtenu entre 11h30 et 12h05, approximativement. Dans le modèle, a contrario, les données d’entrée (données de réanalyse ERA-Interim) sont connues à un pas de temps de 6 h, et les variations horaires sont alors reconstruites en se basant sur des sinusoides centrées sur le midi horaire, expliquant donc que le décalage observé entre les deux jeux de données soit supérieur à 30 min sur la période considérée.

L’écart le plus faible entre les données et le modèle a été obtenu en appliquant un décalage de -70 minutes aux valeurs modélisées (voir figure A.6, courbe orange). Au regard de la durée des simulations, ceci est évidemment négligeable, mais ce décalage a néanmoins été appliqué ici pour que les valeurs d’écart de température (RMSE) soient le moins possible imputables à ce décalage temporel. Ainsi, l’erreur RMSE “initiale” après avoir fait ce décalage temporel est de 3,5 K.

A.5.2 Biais chaud et amplitude réduite

Le biais chaud du modèle peut se corriger par soustraction systématique d’une valeur constante. En utilisant l’erreur RMSE comme indicateur de qualité, un décalage systématique de $-2,65$ K permet de minimiser l’erreur, et d’aboutir à un décalage de 2,4 K (RMSE)(voir figure A.6, courbe verte).

Une fois ce décalage réalisé, il apparaît encore que l’amplitude modélisée est légèrement plus faible que l’amplitude issue des mesures de terrain. Afin d’augmenter l’amplitude du signal modélisé, il est possible de lui faire subir une transformation linéaire du type $T' = a \cdot T + b$, en ajustant les coefficients a et b de façon à minimiser l’erreur. Les meilleurs résultats ont été obtenus avec $a = 1,1825$ et $b = -42,9$ K, aboutissant à une erreur RMSE de ~ 2 K. Cette dernière opération pourrait donc sembler idéale dans la mesure où elle aboutit à l’erreur RMSE la plus faible (voir figure A.6, courbe violette). Néanmoins, la “répartition” de l’erreur (biais chaud d’un côté, biais froid de l’autre) est alors inversée par rapport à la situation initiale, i.e. les erreurs “froides” de la température recomposée T' contribuent plus que les erreurs “chaudes”; cette dernière étape, bien qu’aboutissant à un écart RMSE plus faible, est peut-être inadaptée pour recalibrer convenablement les valeurs modélisées; nous conserverons néanmoins cette série temporelle pour mener les tests de sensibilité sur cette variable d’entrée du modèle.

Annexe B

Activités menées au cours de cette thèse

Dans ce chapitre annexe sont résumées les différentes activités que j'ai menées pendant cette thèse.

B.1 Campagne polaire OASIS

La campagne de mesures OASIS (Ocean, Atmosphere, Sea-Ice, Snowpack) s'est déroulée entre la mi-février et la mi-avril 2009 à Barrow, ville située à l'extrémité nord de l'Alaska. Réunissant des équipes de plusieurs pays et laboratoires différents, cette campagne polaire visait à mieux comprendre les nombreuses interactions existant entre ces quatre "compartiments" étudiés : l'océan, l'atmosphère, la glace de mer, et la neige. En particulier, au niveau des interactions neige-atmosphère, l'accent a été mis sur les mécanismes de production des halogènes, et sur le rôle de ceux-ci dans la chimie de l'ozone des composés organiques volatils, des NO_x ou encore du mercure.

La contribution du LGGE a porté sur les mesures des propriétés physiques et chimiques de la neige. Pour ma part, j'ai participé durant tout le mois de mars 2009 aux mesures de la physique du manteau neigeux : profils stratigraphiques, profils de température, densité et conductivité thermique, résistance au cisaillement, ainsi qu'à la réalisation de clichés macro-photographiques de cristaux de neige. Par ailleurs, j'ai pris une part active à la mise en place et au suivi d'un filtre à haut volume destiné à collecter le nitrate atmosphérique pour en étudier la composition isotopique. Préalablement à cette campagne de mesures, j'avais participé à des mesures de terrain dans les Alpes (au col du Lautaret) pour me familiariser avec les appareils utilisés.

B.2 Publications scientifiques

Au cours de cette thèse, j'ai participé à l'écriture de plusieurs articles parus ou acceptés, dont la liste figure ci-dessous. Pour chacun, un bref descriptif de ma participation est donné.

- **Bock, J.** et H.-W. Jacobi (2010). Development of a mechanism for nitrate photochemistry in snow. *The Journal of Physical Chemistry A*, 114(4) : 1790–1796.

Développement du modèle et du mécanisme réactionnel, recherches bibliographiques sur chaque réaction utilisée, développement d'un code d'optimisation et utilisation, rédaction du manuscrit (sauf paragraphe "Experimental Methods").

- Dominé, F., **Bock, J.**, Morin, S., et G. Giraud (2011). Linking the effective thermal conductivity of snow to its shear strength and density. *Journal of Geophysical Research – Earth Surface*, 116(F4) : F04027.

Mesures de conductivité thermique et de résistance au cisaillement effectuées à Barrow ; mise au point d'un dispositif expérimental de calibration du scissomètre utilisé en fonction de la température, et réalisation de ces tests en chambre froide.

- Morin, S., Erbland, J., Savarino, J., Dominé, F., **Bock, J.**, Friess, U., Jacobi, H.-W., Sihler, H., et J. M. F. Martins (2012). An isotopic view on the connection between photolytic emissions of NO_x from the Arctic snowpack and its oxidation by reactive halogens. *Journal of Geophysical Research – Atmosphere*, 117 : D00R08.

Montage et mise en place du préleveur à haut débit lors de la campagne polaire OASIS à Barrow. Changement quotidien des filtres de prélèvement durant le mois de mars.

- Dominé, F., Gallet, J.-C., **Bock, J.**, et S. Morin (2012). Structure, specific surface area and thermal conductivity of the snowpack around Barrow, Alaska. *Journal of Geophysical Research – Atmosphere*, accepted.

À l'occasion de la campagne polaire OASIS à Barrow, réalisation de nombreux profils stratigraphiques comportant la température, la densité, la conductivité thermique et le type de grains. Réalisation de séries de mesures statistiques de l'épaisseur de la neige.

Un article portant sur les recherches effectuées durant mon stage de M2R est également en cours de révision, et doit être prochainement re-soumis :

- **Bock, J.**, Martinerie, P., Witrant, E. et J. Chappellaz. Atmospheric impacts and ice core imprints of a methane pulse from clathrates. *Earth and Planetary Science Letter*

B.3 Congrès et conférences

Durant cette thèse, j'ai participé à deux congrès internationaux listés ci-après, avec pour chacun mes contributions :

- European Geosciences Union (EGU), General Assembly, Vienne, mai 2010.
Bock, J., Jacobi, H.-W., Barret, M., Houdier, S., Jaffrezo, J.-L., Beine, H. J., Villena, G., Kleffmann, J., Wiesen, P., France, J. L., Reay, H. J. et M. D. King (2010). *Modeling of photochemical reactions in surface snow: Comparison with field measurements obtained during the OASIS spring campaign 2009 at Barrow, AK*, Geophysical Research Abstracts, Vol. 12, EGU2010-593-1, présentation orale.
- International Union for Quaternary Research (INQUA), XVIII^e congrès, Bern, juillet 2011.
Bock, J., Martinerie, P., Chappellaz, J. (2011). *Hypothetical methane pulse from clathrates: simulation of atmospheric implications and preservation in ice cores.*, poster.

J'ai également eu des contributions mineures dans des présentations ou posters présentés lors de conférences ou de congrès auxquels je n'ai pas participé :

- Dominé, F., Gallet, J.-C. et **J. Bock** (2009). *Physical properties of the snowpack and of precipitating snow at Barrow, Alaska, during the Barrow 2009 campaign*, EOS Trans. AGU, 90(52), Fall Meet. Suppl., Abstract A24B-06, présentation orale.
- Jacobi, H.-W., **Bock, J.**, Barret, M., Houdier, S., Jaffrezo, J.-L., Beine, H. J., Villena, G., Kleffmann, J., Wiesen, P., France, J. I., Reay, H. J. et M. D. King (2009). *Investigation of short-term photochemical processes in surface snow*, EOS Trans. AGU, 90(52), Fall Meet. Suppl., Abstract A31C-0120, poster.
- Morin, S., Erbland, J., **Bock, J.**, Jacobi, H.-W., Dominé, F., Jaffrezo, J.-L., Quinn, P. K. et J. Savarino (2009). *Chemical interplay between snowpack NO_x emissions and reactive halogen chemistry in the Arctic atmosphere: insight from the '09 campaign at Barrow AK, USA*, EOS Trans. AGU, 90(52), Fall Meet. Suppl., Abstract A24B-03, présentation orale.
- **Bock, J.**, Jacobi, H.-W., Barret, M., Houdier, S., Jaffrezo, J.-L., Gallet, J.-C., Beine, H. J., Villena, G., Kleffmann, J., Wiesen, P., France, J. I., Reay, H. J. et M. D. King (2010). *Observation and modeling of photochemical reactions in surface snow during the OASIS spring campaign 2009 at Barrow, AK*, IPY, Oslo science conference, poster.
- Dominé, F., Gallet, J.-C., Arnaud, L., Savarino, J., **Bock, J.**, Picard, G., Voisin, D., King, M. D. et J. France (2010). *Physical properties of Arctic and Antarctic snowpacks and their different impacts on snow and atmospheric chemistry*, IPY, Oslo science conference, présentation orale.
- Dominé, F., Krinner, G., Ménégos, M., **Bock, J.**, Gallet, J.-C. et K. Anttila (2010). *Snow-climate feedbacks driven by changes in snow thermal conductivity*, IPY, Oslo science conference, poster.

B.4 Écoles d'été

Au cours de ma thèse, j'ai participé à deux écoles d'été :

- Earth System Modeling School (EaSyMS) qui s'est tenue à Helsinki au mois d'août 2009 (1 semaine) ;
- formation pour le dEveloppementEt la ValOrisation des Logiciels en environnement de recherche (ENVOL) qui a eu lieu à Autrans au mois de septembre 2010 (1 semaine).

B.5 Enseignement

Durant ces trois années et quelques mois de thèse, j'ai participé à des enseignements sous forme de vacances durant les trois premières années scolaires, et sous contrat d'ATER (à temps partiel) depuis octobre 2011 ; j'ai eu la chance de pouvoir appréhender différentes disciplines et différents niveaux d'études au travers de ces enseignements assez diversifiés :

- TP de thermique, 1^{re} année d'école d'ingénieur de Grenoble-INP ;
- TP de physique générale, 1^{re} année d'IUT de Chimie ;
- TD de chimie de l'atmosphère, Master 1 Recherche TUE ;
- TP de chimie/physique sous l'angle des conditions de travail (HSE), 1^{re} année d'école d'ingénieur de Polytech Grenoble.

Références bibliographiques

- ABBATT, J. P. D. (1997). Interaction of HNO_3 with water-ice surfaces at temperatures of the free troposphere. *Geophysical Research Letters*, 24(12):1479–1482.
- ABBATT, J. P. D. (2003). Interactions of atmospheric trace gases with ice surfaces : adsorption and reaction. *Chemical Reviews*, 103(12):4783–4800.
- ANASTASIO, C. et CHU, L. (2009). Photochemistry of nitrous acid (HONO) and nitrous acidium ion H_2ONO^+ in aqueous solution and ice. *Environmental Science & Technology*, 43(4):1108–1114.
- ARMSTRONG, R. et BRUN, E. (2008). *Snow and climate : physical processes, surface energy exchange and modeling*. Cambridge Univ. Press, Cambridge [u.a.], 1^{re} édition.
- ARNAUD, L., PICARD, G., CHAMPOLLION, N., DOMINÉ, F., GALLET, J.-C., LEFEBVRE, E., FILY, M. et BARNOLA, J.-M. (2011). Measurement of vertical profiles of snow specific surface area with a 1 cm resolution using infrared reflectance : instrument description and validation. *Journal of Glaciology*, 57(201):17–29.
- ARONS, E. M. et 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.
- ARORA, O. P., CZICZO, D. J., MORGAN, A. M., ABBATT, J. P. D. et NIEDZIELA, R. F. (1999). Uptake of nitric acid by sub-micron-sized ice particles. *Geophysical Research Letters*, 26(24):3621–3624.
- ATKINSON, R., BAULCH, D. L., COX, R. A., CROWLEY, J. N., HAMPSON, R. F., HYNES, R. G., JENKIN, M. E., ROSSI, M. J. et TROE, J. (2004). Evaluated kinetic and photochemical data for atmospheric chemistry : Volume I – gas phase reactions of O_x , HO_x , NO_x and SO_x species. *Atmospheric Chemistry and Physics*, 4(6):1461–1738.
- ATKINSON, R., BAULCH, D. L., COX, R. A., CROWLEY, J. N., HAMPSON, R. F., HYNES, R. G., JENKIN, M. E., ROSSI, M. J. et TROE, J. (2007). Evaluated kinetic and photochemical data for atmospheric chemistry : Volume III – gas phase reactions of inorganic halogens. *Atmospheric Chemistry and Physics*, 7(4):981–1191.
- ATKINSON, R., BAULCH, D. L., COX, R. A., CROWLEY, J. N., HAMPSON, R. F., HYNES, R. G., JENKIN, M. E., ROSSI, M. J., TROE, J. et SUBCOMMITTEE, I. (2006). Evaluated kinetic and

- photochemical data for atmospheric chemistry : Volume II – gas phase reactions of organic species. *Atmospheric Chemistry and Physics*, 6(11):3625–4055.
- BAILEY, M. et HALLETT, J. (2004). Growth rates and habits of ice crystals between -20° and -70°C . *Journal of Atmospheric Sciences*, 61(5):514–544.
- BAILEY, M. et HALLETT, J. (2012). Ice crystal linear growth rates from -20° to -70°C : confirmation from wave cloud studies. *Journal of Atmospheric Sciences*, 69(1):390–402.
- BAKER, M. B. et DASH, J. G. (1996). Comment on “Surface layers on ice” by C. A. Knight. *Journal of Geophysical Research*, 101(D8):12929–12931.
- BARRET, M. (2011). *Échanges air-neige d’aldéhydes en Arctique*. Thèse de doctorat, Grenoble.
- BARRET, M., DOMINÉ, F., HOUDIER, S., GALLET, J., WEIBRING, P., WALEGA, J., FRIED, A. et RICHTER, D. (2011a). Formaldehyde in the Alaskan Arctic snowpack : Partitioning and physical processes involved in air-snow exchanges. *Journal of Geophysical Research*, 116:D00R03.
- BARRET, M., HOUDIER, S. et DOMINÉ, F. (2011b). Thermodynamics of the Formaldehyde–Water and Formaldehyde–Ice systems for atmospheric applications. *The Journal of Physical Chemistry A*, 115(3):307–317.
- BARTELT, P. et LEHNING, M. (2002). A physical SNOWPACK model for the Swiss avalanche warning part I : numerical model. *Cold Regions Science and Technology*, 35(3):123–145.
- BARTLETT, S. J. et LEHNING, M. (2011). A theoretical assessment of heat transfer by ventilation in homogeneous snowpacks. *Water Resources Research*, 47:W04503.
- BEAGLEHOLE, D. et NASON, D. (1980). Transition layer on the surface on ice. *Surface Science*, 96(1–3):357–363.
- BEINE, H., DOMINÉ, F., SIMPSON, W., HONRATH, R., SPARAPANI, R., ZHOU, X. et KING, M. (2002). Snow-pile and chamber experiments during the polar sunrise experiment ‘Alert 2000’ : exploration of nitrogen chemistry. *Atmospheric Environment*, 36(15–16):2707–2719.
- BERGERON, T. (1935). On the physics of clouds and precipitations. *In Procès-verbaux de l’Association de Météorologie*, pages 156–178, Paris. International Union of Geodesy and Geophysics.
- BEYERSDORF, A. J., BLAKE, N. J., SWANSON, A. L., MEINARDI, S., DIBB, J. E., SJOSTEDT, S., HUEY, G., LEFER, B., SHERWOOD ROWLAND, F. et BLAKE, D. R. (2007). Hydroxyl concentration estimates in the sunlit snowpack at Summit, Greenland. *Atmospheric Environment*, 41(24):5101–5109.
- BLUHM, H., OGLETREE, D. F., FADLEY, C. S., HUSSAIN, Z. et SALMERON, M. (2002). The premelting of ice studied with photoelectron spectroscopy. *Journal of Physics : Condensed Matter*, 14(8):227–233.

- BLUHM, H. et SALMERON, M. (1999). Growth of nanometer thin ice films from water vapor studied using scanning polarization force microscopy. *The Journal of Chemical Physics*, 111(15):6947–6954.
- BLUNIER, T., FLOCH, G. L., JACOBI, H.-W. et QUANSAH, E. (2005). Isotopic view on nitrate loss in Antarctic surface snow. *Geophysical Research Letters*, 32(13):L13501.
- BOCK, J. et JACOBI, H.-W. (2010). Development of a mechanism for nitrate photochemistry in snow. *The Journal of Physical Chemistry A*, 114(4):1790–1796.
- BOLTON, K. et PETTERSSON, J. B. C. (2000). A molecular dynamics study of the long-time ice Ih surface dynamics. *The Journal of Physical Chemistry B*, 104(7):1590–1595.
- BOXE, C. S. et SAIZ-LOPEZ, A. (2008). Multiphase modeling of nitrate photochemistry in the quasi-liquid layer (QLL) : implications for NO_x release from the Arctic and coastal Antarctic snowpack. *Atmospheric Chemistry and Physics*, 8(16):4855–4864.
- BRANDT, R. E. et WARREN, S. G. (1997). Temperature measurements and heat transfer in near-surface snow at the South Pole. *Journal of Glaciology*, 43(144):339–351.
- BRUN, E. (1989). Investigation of wet-snow metamorphism in respect of liquid-water content. *Annals of Glaciology*, 13:22–26.
- BRUN, E., DAVID, P., SUDUL, M. et BRUNOT, G. (1992). A numerical model to simulate snow-cover stratigraphy for operational avalanche forecasting. *Journal of Glaciology*, 38(128):13–22.
- BRUN, E., MARTIN, V., SIMON, C., GENDRE, C. et COLÉOU, C. (1989). An energy and mass model of snow cover suitable for operational avalanche forecasting. *Journal of Glaciology*, 35(121):333–342.
- BRUN, E., SIX, D., PICARD, G., VIONNET, V., ARNAUD, L., BAZILE, E., BOONE, A., BOUCHARD, A., GENTHON, C., GUIDARD, V., MOIGNE, P. L., RABIER, F. et SEITY, Y. (2011). Snow/atmosphere coupled simulation at Dome C, Antarctica. *Journal of Glaciology*, 57(204):721–736.
- CABANES, A. (2002). *Microphysique du manteau neigeux. Évolution de la surface spécifique de la neige dans les Alpes et l'Arctique. Impact sur la chimie atmosphérique*. Thèse de doctorat, Université Joseph Fourier.
- CABANES, A., LEGAGNEUX, L. et DOMINÉ, F. (2003). Rate of evolution of the specific surface area of surface snow layers. *Environmental Science & Technology*, 37(4):661–666.
- CALONNE, N., FLIN, F., MORIN, S., LESAFFRE, B., du ROSCOAT, S. R. et GEINDREAU, C. (2011). Numerical and experimental investigations of the effective thermal conductivity of snow. *Geophysical Research Letters*, 38(23):L23501.
- CARSLAW, H. S. et JAEGER, J. C. (1959). *Conduction of heat in solids*. Clarendon Press, Oxford, 2^e édition.

- CHO, H., SHEPSON, P. B., BARRIE, L. A., COWIN, J. P. et ZAVERI, R. (2002). NMR investigation of the quasi-brine layer in ice/brine mixtures. *The Journal of Physical Chemistry B*, 106(43): 11226–11232.
- CHU, L. et ANASTASIO, C. (2003). Quantum yields of hydroxyl radical and nitrogen dioxide from the photolysis of nitrate on ice. *The Journal of Physical Chemistry A*, 107(45):9594–9602.
- CHU, L. et ANASTASIO, C. (2007). Temperature and wavelength dependence of nitrite photolysis in frozen and aqueous solutions. *Environmental Science & Technology*, 41(10):3626–3632.
- CHU, L. et CHU, L. T. (1999a). Heterogeneous interaction and reaction of HOBr on ice films. *The Journal of Physical Chemistry A*, 103(43):8640–8649.
- CHU, L. et CHU, L. T. (1999b). Heterogeneous reaction $\text{HOCl} + \text{HBr} \longrightarrow \text{BrCl} + \text{H}_2\text{O}$ on ice films. *The Journal of Physical Chemistry A*, 103(6):691–699.
- CHU, L., DIAO, G. et CHU, L. T. (2000). Heterogeneous interaction and reaction of HONO on ice films between 173 and 230 K. *The Journal of Physical Chemistry A*, 104(14):3150–3158.
- COLBECK, S. C. (1973). Theory of metamorphism of wet snow. technical report RR 313, U.S. Army Cold Regions Research and Engineering Laboratory.
- COLBECK, S. C. (1976). An analysis of water flow in dry snow. *Water Resources Research*, 12(3):523–527.
- COLBECK, S. C. (1980). Thermodynamics of snow metamorphism due to variations in curvature. *Journal of Glaciology*, 26(94):291–301.
- COLBECK, S. C. (1982). An overview of seasonal snow metamorphism. *Reviews of Geophysics*, 20(1):45–61.
- COLBECK, S. C. (1983). Theory of metamorphism of dry snow. *Journal of Geophysical Research*, 88(C9):5475–5482.
- COLBECK, S. C. (1986). Classification of seasonal snow cover crystals. *Water Resources Research*, 22(9):59–70.
- COLBECK, S. C. (1998). Sintering in a dry snow cover. *Journal of Applied Physics*, 84(8):4585–4589.
- COLBECK, S. C., AKITAYA, E., ARMSTRONG, R., GUBLER, H., LAFEUILLE, J., LIED, K., MCCLUNG, D. M. et MORRIS, E. M. (1990). International classification for seasonal snow on the ground. Rapport technique MP 2794, International Commission on Snow and Ice (IAHS), World Data Center A for Glaciology, University of Colorado, Boulder, CO, USA.
- CONTE, S. D. et de BOOR, C. (1980). *Elementary numerical analysis : an algorithmic approach*. McGraw-Hill, New York, 3^e édition.

- COX, R. A., FERNANDEZ, M. A., SYMINGTON, A., ULLERSTAM, M. et ABBATT, J. P. D. (2005). A kinetic model for uptake of HNO_3 and HCl on ice in a coated wall flow system. *Physical Chemistry Chemical Physics*, 7(19):3434–3442.
- CROWLEY, J. N., AMMANN, M., COX, R. A., HYNES, R. G., JENKIN, M. E., MELLOUKI, A., ROSSI, M. J., TROE, J. et WALLINGTON, T. J. (2010). Evaluated kinetic and photochemical data for atmospheric chemistry : Volume V – heterogeneous reactions on solid substrates. *Atmospheric Chemistry and Physics*, 10(18):9059–9223.
- DASH, J. G., FU, H. et WETTTLAUFER, J. S. (1995). The premelting of ice and its environmental consequences. *Reports on Progress in Physics*, 58(1):115–167.
- DASH, J. G., REMPEL, A. W. et WETTTLAUFER, J. S. (2006). The physics of premelted ice and its geophysical consequences. *Reviews of Modern Physics*, 78(3):695–741.
- DAVIS, D., NOWAK, J. B., CHEN, G., BUHR, M., ARIMOTO, R., HOGAN, A., EISELE, F., MAULDIN, L., TANNER, D., SHETTER, R., LEFER, B. et MCMURRY, P. (2001). Unexpected high levels of NO observed at South Pole. *Geophysical Research Letters*, 28(19):3625–3628.
- DEVLIN, J. P. et BUCH, V. (1995). Surface of ice as viewed from combined spectroscopic and computer modeling studies. *The Journal of Physical Chemistry*, 99(45):16534–16548.
- DIAO, G. et CHU, L. T. (2005). Heterogeneous reactions of $\text{HX} + \text{HONO}$ and I_2 on ice surfaces : Kinetics and linear correlations. *Journal of Physical Chemistry A*, 109(7):1364–1373.
- DIBB, J. E., ARSENAULT, M., PETERSON, M. C. et HONRATH, R. E. (2002). Fast nitrogen oxide photochemistry in Summit, Greenland snow. *Atmospheric Environment*, 36(15–16):2501–2511.
- DIBB, J. E., GREGORY HUEY, L., SLUSHER, D. L. et TANNER, D. J. (2004). Soluble reactive nitrogen oxides at South Pole during ISCAT 2000. *Atmospheric Environment*, 38(32):5399–5409.
- DIBB, J. E., TALBOT, R. W., MUNGER, J. W., JACOB, D. J. et FAN, S. (1998). Air-snow exchange of HNO_3 and NO_y at summit, greenland. *Journal of Geophysical Research*, 103(D3):3475–3486.
- DIEHL, K., MITRA, S. K. et PRUPPACHER, H. R. (1995). A laboratory study of the uptake of HNO_3 and HCl vapor by snow crystals and ice spheres at temperatures between 0 and -40°C . *Atmospheric Environment*, 29(9):975–981.
- DOMINÉ, F., ALBERT, M., HUTHWELKER, T., JACOBI, H.-W., KOKHANOVSKY, A. A., LEHNING, M., PICARD, G. et SIMPSON, W. R. (2008). Snow physics as relevant to snow photochemistry. *Atmospheric Chemistry and Physics*, 8(2):171–208.
- DOMINÉ, F., BOCK, J., MORIN, S. et GIRAUD, G. (2011). Linking the effective thermal conductivity of snow to its shear strength and density. *Journal of Geophysical Research – Earth Surface*, 116(F4):F04027.

- DOMINÉ, F. et RAUZY, C. (2004). Influence of the ice growth rate on the incorporation of gaseous HCl. *Atmospheric Chemistry and Physics*, 4(11–12):2513–2519.
- DOMINÉ, F. et SHEPSON, P. B. (2002). Air-snow interactions and atmospheric chemistry. *Science*, 297(5586):1506–1510.
- DOMINÉ, F., TAILLANDIER, A.-S., CABANES, A., DOUGLAS, T. A. et STURM, M. (2009). Three examples where the specific surface area of snow increased over time. *The Cryosphere*, 3(1):31–39.
- DOMINÉ, F., TAILLANDIER, A.-S. et SIMPSON, W. R. (2007). A parameterization of the specific surface area of seasonal snow for field use and for models of snowpack evolution. *Journal of Geophysical Research*, 112(F2):F02031.
- DOMINÉ, F. et THIBERT, E. (1995). Relationship between atmospheric composition and snow composition for HCl and HNO₃. In *Biogeochemistry of Seasonally Snow-Covered Catchments*, pages 3–10, Boulder, Colorado. Proceedings of a Boulder Symposium, IAHS Publ. N° 228, K. A. Tonnessen, M. W. Williams and M. Tranter, eds.
- DOMINÉ, F. et THIBERT, E. (1996). Mechanism of incorporation of trace gases in ice grown from the gas phase. *Geophysical Research Letters*, 23(24):3627–3630.
- DOMINÉ, F. et THIBERT, E. (1998). Comment on « Diffusion of HNO₃ in ice ». *Geophys. Res. Lett.*, 25(23):4389–4390.
- DOMINÉ, F., THIBERT, E., SILVENTE, E., LEGRAND, M. et JAFFREZO, J.-L. (1995). Determining past atmospheric HCl mixing ratios from ice core analyses. *Journal of Atmospheric Chemistry*, 21(2):165–186.
- DÖPPENSCHMIDT, A. et BUTT, H.-J. (2000). Measuring the thickness of the liquid-like layer on ice surfaces with atomic force microscopy. *Langmuir*, 16(16):6709–6714.
- DÖPPENSCHMIDT, A., KAPPL, M. et BUTT, H.-J. (1998). Surface properties of ice studied by atomic force microscopy. *The Journal of Physical Chemistry B*, 102(40):7813–7819.
- DOSCH, H., LIED, A. et BILGRAM, J. H. (1995). Glancing-angle x-ray scattering studies of the premelting of ice surfaces. *Surface Science*, 327(1–2):145–164.
- DOSCH, H., LIED, A. et BILGRAM, J. H. (1996). Disruption of the hydrogen-bonding network at the surface of Ih ice near surface premelting. *Surface Science*, 366(1):43–50.
- DUBOWSKI, Y., COLUSSI, A. J., BOXE, C. et HOFFMANN, M. R. (2002). Monotonic increase of nitrite yields in the photolysis of nitrate in ice and water between 238 and 294 K. *The Journal of Physical Chemistry A*, 106(30):6967–6971.
- DUBOWSKI, Y., COLUSSI, A. J. et HOFFMANN, M. R. (2001). Nitrogen dioxide release in the 302 nm band photolysis of spray-frozen aqueous nitrate solutions. Atmospheric implications. *The Journal of Physical Chemistry A*, 105(20):4928–4932.

- ELBAUM, M., LIPSON, S. G. et DASH, J. G. (1993). Optical study of surface melting on ice. *Journal of Crystal Growth*, 129(3–4):491–505.
- EPICA COMMUNITY MEMBERS (2004). Eight glacial cycles from an Antarctic ice core. *Nature*, 429(6992):623–628.
- ERBLAND, J. (2011). *Contraintes isotopiques sur l'interprétation de l'enregistrement en nitrate dans la carotte de glace de Vostok*. Thèse de doctorat, Université de Grenoble.
- FARADAY, M. (1859). On regelation, and on the conservation of force. *Philosophical Magazine Series 4*, 17(113):162–169.
- FIERZ, C., ARMSTRONG, R. L., DURAND, Y., ETCHEVERS, P., GREENE, E., MCCLUNG, D. M., NISHIMURA, K., SATYAWALI, P. K. et SOKRATOV, S. A. (2009). The international classification for seasonal snow on the ground. IHP-VII Technical documents in Hydrology 83, UNESCO-IHP, Paris.
- FIERZ, C. et LEHNING, M. (2001). Assessment of the microstructure-based snow-cover model SNOWPACK : thermal and mechanical properties. *Cold Regions Science and Technology*, 33(2–3):123–131.
- FLANNER, M. G. et ZENDER, C. S. (2006). Linking snowpack microphysics and albedo evolution. *Journal of Geophysical Research*, 111(D12):D12208.
- FLETCHER, N. H. (1962). Surface structure of water and ice. *Philosophical Magazine*, 7(74):255–269.
- FLETCHER, N. H. (1963). Surface structure of water and ice – A reply and a correction. *Philosophical Magazine*, 8(92):1425–1426.
- FLETCHER, N. H. (1968). Surface structure of water and ice. *Philosophical Magazine*, 18(156):1287–1300.
- FLIN, F. et BRZOSKA, J. (2008). The temperature-gradient metamorphism of snow : vapour diffusion model and application to tomographic images. *Annals of Glaciology*, 49(1):17–21.
- FLIN, F., BRZOSKA, J., LESAFFRE, B., COLÉOU, C. et PIERITZ, R. A. (2003). Full three-dimensional modelling of curvature-dependent snow metamorphism : first results and comparison with experimental tomographic data. *Journal of Physics D : Applied Physics*, 36(10A):A49–A54.
- FREY, M. M., SAVARINO, J., MORIN, S., ERBLAND, J. et MARTINS, J. M. F. (2009). Photolysis imprint in the nitrate stable isotope signal in snow and atmosphere of East Antarctica and implications for reactive nitrogen cycling. *Atmospheric Chemistry and Physics*, 9(22):8681–8696.
- FREYER, H. D., KOBEL, K., DELMAS, R. J., KLEY, D. et LEGRAND, M. R. (1996). First results of $^{15}\text{N}/^{14}\text{N}$ ratios in nitrate from alpine and polar ice cores. *Tellus B*, 48(1):93–105.

- FURUKAWA, Y. et NADA, H. (1997). Anisotropic surface melting of an ice crystal and its relationship to growth forms. *The Journal of Physical Chemistry B*, 101(32):6167–6170.
- FURUKAWA, Y., YAMAMOTO, M. et KURODA, T. (1987a). Ellipsometric study of the ice surface structure just below the melting point. *Le Journal de Physique Colloques*, 48(C1):495–501.
- FURUKAWA, Y., YAMAMOTO, M. et KURODA, T. (1987b). Ellipsometric study of the transition layer on the surface of an ice crystal. *Journal of Crystal Growth*, 82(4):665–677.
- GALLÉE, H., GUYOMARC'H, G. et BRUN, E. (2001). Impact of snow drift on the Antarctic ice sheet surface mass balance : Possible sensitivity to snow-surface properties. *Boundary-Layer Meteorology*, 99(1):1–19.
- GALLÉE, H. et SCHAYES, G. (1994). Development of a Three-Dimensional meso- γ primitive equation model : Katabatic winds simulation in the area of Terra Nova Bay, Antarctica. *Monthly Weather Review*, 122(4):671–685.
- GALLET, J.-C., DOMINÉ, F., ARNAUD, L., PICARD, G. et SAVARINO, J. (2011). Vertical profile of the specific surface area and density of the snow at Dome C and on a transect to Dumont D'Urville, Antarctica – albedo calculations and comparison to remote sensing products. *The Cryosphere*, 5(3):631–649.
- GALLET, J.-C., DOMINÉ, F., ZENDER, C. S. et PICARD, G. (2009). Measurement of the specific surface area of snow using infrared reflectance in an integrating sphere at 1310 and 1550 nm. *The Cryosphere*, 3(2):167–182.
- GIRARDET, C. et TOUBIN, C. (2001). Molecular atmospheric pollutant adsorption on ice : a theoretical survey. *Surface Science Reports*, 44(7–8):159–238.
- GLADYSHEVA, O. G., DMITRIEV, P. B., BARKOV, N. I., EKAIKIN, A. A. et NIKONOROV, V. V. (2003). Nitrate content of snow at Vostok station, Antarctica. *Geomagnetism and Aeronomy*, 43(5):665–669.
- GOLECKI, I. et JACCARD, C. (1978). Intrinsic surface disorder in ice near the melting point. *Journal of Physics C : Solid State Physics*, 11(20):4229–4237.
- GRANNAS, A. M., JONES, A. E., DIBB, J., AMMANN, M., ANASTASIO, C., BEINE, H. J., BERGIN, M., BOTTENHEIM, J., BOXE, C. S., CARVER, G., CHEN, G., CRAWFORD, J. H., DOMINÉ, F., FREY, M. M., GUZMÁN, M. I., HEARD, D. E., HELMIG, D., HOFFMANN, M. R., HONRATH, R. E., HUEY, L. G., HUTTERLI, M., JACOBI, H.-W., KLÁN, P., LEFER, B., MCCONNELL, J., PLANE, J., SANDER, R., SAVARINO, J., SHEPSON, P. B., SIMPSON, W. R., SODEAU, J. R., von GLASOW, R., WELLER, R., WOLFF, E. W. et ZHU, T. (2007). An overview of snow photochemistry : evidence, mechanisms and impacts. *Atmospheric Chemistry and Physics*, 7(16):4329–4373.
- GROENZIN, H., LI, I., BUCH, V. et SHULTZ, M. J. (2007). The single-crystal, basal face of ice I_h investigated with sum frequency generation. *The Journal of Chemical Physics*, 127(21):214502.

- HANSON, D. R. (1992). The uptake of HNO_3 onto ice, NAT, and frozen sulfuric acid. *Geophysical Research Letters*, 19(20):2063–2066.
- HANSON, D. R. et MAUERSBERGER, K. (1988). Laboratory studies of the nitric acid trihydrate : Implications for the south polar stratosphere. *Geophysical Research Letters*, 15(8):855–858.
- HOBBS, P. V. (1974). *Ice physics*. Clarendon Press, Oxford.
- HONRATH, R., LU, Y., PETERSON, M., DIBB, J., ARSENAULT, M., CULLEN, N. et STEFFEN, K. (2002). Vertical fluxes of NO_x , HONO, and HNO_3 above the snowpack at Summit, Greenland. *Atmospheric Environment*, 36(15–16):2629–2640.
- HONRATH, R. E., GUO, S., PETERSON, M. C., DZIIOBAK, M. P., DIBB, J. E. et ARSENAULT, M. A. (2000a). Photochemical production of gas phase NO_x from ice crystal NO_3^- . *Journal of Geophysical Research*, 105(D19):24183–24190.
- HONRATH, R. E., PETERSON, M. C., DZIIOBAK, M. P., DIBB, J. E., ARSENAULT, M. A. et GREEN, S. A. (2000b). Release of NO_x from sunlight-irradiated midlatitude snow. *Geophysical Research Letters*, 27(15):2237–2240.
- HONRATH, R. E., PETERSON, M. C., GUO, S., DIBB, J. E., SHEPSON, P. B. et CAMPBELL, B. (1999). Evidence of NO_x production within or upon ice particles in the greenland snowpack. *Geophysical Research Letters*, 26(6):695–698.
- HUDSON, P. K., SHILLING, J. E., TOLBERT, M. A. et TOON, O. B. (2002). Uptake of nitric acid on ice at tropospheric temperatures : implications for cirrus clouds. *The Journal of Physical Chemistry A*, 106(42):9874–9882.
- HUTHWELKER, T., AMMANN, M. et PETER, T. (2006). The uptake of acidic gases on ice. *Chemical Reviews*, 106(4):1375–1444.
- HUTHWELKER, T., MALMSTRÖM, M. E., HELLEIS, F., MOORTGAT, G. K. et PETER, T. (2004). Kinetics of HCl uptake on ice at 190 and 203 K : Implications for the microphysics of the uptake process. *The Journal of Physical Chemistry A*, 108(30):6302–6318.
- HUTTERLI, M. A., BALES, R. C., MCCONNELL, J. R. et STEWART, R. W. (2002). HCHO in Antarctic snow : preservation in ice cores and air-snow exchange. *Geophysical Research Letters*, 29(8):1235–1238.
- HUTTERLI, M. A., MCCONNELL, J. R., CHEN, G., BALES, R. C., DAVIS, D. D. et LENSCHOW, D. H. (2004). Formaldehyde and hydrogen peroxide in air, snow and interstitial air at South Pole. *Atmospheric Environment*, 38(32):5439–5450.
- HUTTERLI, M. A., RÖTHLISBERGER, R. et BALES, R. C. (1999). Atmosphere-to-snow-to-firn transfer studies of HCHO at Summit, Greenland. *Geophysical Research Letters*, 26(12):1691–1694.

- HYNES, R. G., FERNANDEZ, M. A. et COX, R. A. (2002). Uptake of HNO_3 on water-ice and coadsorption of HNO_3 and HCl in the temperature range 210–235 K. *Journal of Geophysical Research*, 107(D24):4797.
- JACOB, P. et KLOCKOW, D. (1993). Measurements of hydrogen peroxide in Antarctic ambient air, snow and firn cores. *Fresenius' Journal of Analytical Chemistry*, 346(4):429–434.
- JACOBI, H.-W. (2011). Correction to “Development of a mechanism for nitrate photochemistry in snow”. *The Journal of Physical Chemistry A*, 115(51):14717–14719.
- JACOBI, H.-W., BALES, R. C., HONRATH, R. E., PETERSON, M. C., DIBB, J. E., SWANSON, A. L. et ALBERT, M. R. (2004). Reactive trace gases measured in the interstitial air of surface snow at Summit, Greenland. *Atmospheric Environment*, 38(12):1687–1697.
- JACOBI, H.-W., DOMINÉ, F., SIMPSON, W. R., DOUGLAS, T. A. et STURM, M. (2010). Simulation of the specific surface area of snow using a one-dimensional physical snowpack model : implementation and evaluation for subarctic snow in Alaska. *The Cryosphere*, 4(1):35–51.
- JACOBI, H.-W., FREY, M. M., HUTTERLI, M. A., BALES, R. C., SCHREMS, O., CULLEN, N. J., STEFFEN, K. et KOEHLER, C. (2002). Measurements of hydrogen peroxide and formaldehyde exchange between the atmosphere and surface snow at Summit, Greenland. *Atmospheric Environment*, 36(15–16):2619–2628.
- JACOBI, H.-W. et HILKER, B. (2007). A mechanism for the photochemical transformation of nitrate in snow. *Journal of Photochemistry and Photobiology A : Chemistry*, 185(2–3):371–382.
- JONES, A. E., WELLER, R., ANDERSON, P. S., JACOBI, H.-W., WOLFF, E. W., SCHREMS, O. et MILLER, H. (2001). Measurements of NO_x emissions from the Antarctic snowpack. *Geophysical Research Letters*, 28(8):1499–1502.
- JONES, A. E., WELLER, R., WOLFF, E. W. et JACOBI, H.-W. (2000). Speciation and rate of photochemical NO and NO_2 production in Antarctic snow. *Geophysical Research Letters*, 27(3):345–348.
- JORDAN, R. (1991). One-dimensional temperature model for a snow cover ; technical documentation for SN THERM.89. *U.S. Army Cold Regions Research and Engineering Laboratory*, 91-16.
- KAHAN, T. F. (2010). *Experimental investigations of physical and chemical processes at air-ice interfaces*. Thèse de doctorat, University of Toronto.
- KAHAN, T. F. et DONALDSON, D. J. (2007). Photolysis of polycyclic aromatic hydrocarbons on water and ice surfaces. *The Journal of Physical Chemistry A*, 111(7):1277–1285.
- KAHAN, T. F., KWAMENA, N. A. et DONALDSON, D. J. (2010a). Different photolysis kinetics at the surface of frozen freshwater vs. frozen salt solutions. *Atmospheric Chemistry and Physics*, 10(22):10917–10922.

- KAHAN, T. F., ZHAO, R., JUMAA, K. B. et DONALDSON, D. J. (2010b). Anthracene photolysis in aqueous solution and ice : Photon flux dependence and comparison of kinetics in bulk ice and at the air-ice interface. *Environmental Science & Technology*, 44(4):1302–1306.
- KNIGHT, C. A. (1996). Surface layers on ice. *Journal of Geophysical Research-Atmospheres*, 101(D8):12921–12928.
- KOOP, T., KAPILASHRAMI, A., MOLINA, L. T. et MOLINA, M. J. (2000). Phase transitions of sea-salt/water mixtures at low temperatures : Implications for ozone chemistry in the polar marine boundary layer. *Journal of Geophysical Research*, 105(D21):26393–26402.
- KROES, G. (1992). Surface melting of the (0001) face of TIP4P ice. *Surface Science*, 275(3):365–382.
- KUO, M. H., MOUSSA, S. G. et MCNEILL, V. F. (2011a). Liquid-like layers on ice in the environment : bridging the quasi-liquid and brine layer paradigms. *Atmospheric Chemistry and Physics Discussions*, 11(3):8145–8172.
- KUO, M. H., MOUSSA, S. G. et MCNEILL, V. F. (2011b). Modeling interfacial liquid layers on environmental ices. *Atmospheric Chemistry and Physics*, 11(18):9971–9982.
- KURODA, T. et LACMANN, R. (1982). Growth kinetics of ice from the vapour phase and its growth forms. *Journal of Crystal Growth*, 56(1):189–205.
- KVLIVIDZE, V. I., KISELEV, V. F., KURZAEV, A. B. et USHAKOVA, L. A. (1974). The mobile water phase on ice surfaces. *Surface Science*, 44(1):60–68.
- KŘEPELOVÁ, A., NEWBERG, J., HUTHWELKER, T., BLUHM, H. et AMMANN, M. (2010). The nature of nitrate at the ice surface studied by XPS and NEXAFS. *Physical Chemistry Chemical Physics*, 12(31):8870–8880.
- LAIRD, S. K. et SOMMERFELD, R. A. (1995). Nitric acid adsorption on ice : A preliminary study. *Geophysical Research Letters*, 22(8):921–923.
- LAJ, P., FLOSSMANN, A. I., WOBROCK, W., FUZZI, S., ORSI, G., RICCI, L., MERTES, S., SCHWARZENBÖCK, A., HEINTZENBERG, J. et TEN BRINK, H. (2001). Behaviour of H₂O₂, NH₃, and black carbon in mixed-phase clouds during CIME. *Atmospheric Research*, 58(4):315–336.
- LEGAGNEUX, L. (2003). *Évolution de la microphysique du manteau neigeux mesures de terrain, expérimentation, et modélisation*. Thèse de doctorat, Université Joseph Fourier - Grenoble 1.
- LEGAGNEUX, L., LAUZIER, T., DOMINÉ, F., KUHS, W. F., HEINRICHS, T. et TECHMER, K. (2003). Rate of decay of specific surface area of snow during isothermal experiments and morphological changes studied by scanning electron microscopy. *Canadian Journal of Physics*, 81(1–2):459–468.
- LEGAGNEUX, L., TAILLANDIER, A. et DOMINÉ, F. (2004). Grain growth theories and the isothermal evolution of the specific surface area of snow. *Journal of Applied Physics*, 95(11):6175–6184.

- LEGRAND, M. et MAYEWSKI, P. (1997). Glaciochemistry of polar ice cores : A review. *Reviews of Geophysics*, 35(3):219–243.
- LEHNING, M., BARTELT, P., BROWN, B. et FIERZ, C. (2002a). A physical SNOWPACK model for the swiss avalanche warning : Part III : meteorological forcing, thin layer formation and evaluation. *Cold Regions Science and Technology*, 35(3):169–184.
- LEHNING, M., BARTELT, P., BROWN, B., FIERZ, C. et SATYAWALI, P. (2002b). A physical SNOWPACK model for the Swiss avalanche warning : Part II. snow microstructure. *Cold Regions Science and Technology*, 35(3):147–167.
- LEU, M.-T. (1988). Laboratory studies of sticking coefficients and heterogeneous reactions important in the Antarctic stratosphere. *Geophysical Research Letters*, 15(1):17–20.
- LEU, M.-T., KEYSER, L. F. et TIMONEN, R. S. (1997). Morphology and surface areas of thin ice films. *The Journal of Physical Chemistry B*, 101(32):6259–6262.
- LIAO, W. et TAN, D. (2008). 1-D air-snowpack modeling of atmospheric nitrous acid at south pole during ANTCI 2003. *Atmospheric Chemistry and Physics*, 8(23):7087–7099.
- LIBBRECHT, K. G. (2003a). Explaining the formation of thin ice crystal plates with structure-dependent attachment kinetics. *Journal of Crystal Growth*, 258(1–2):168–175.
- LIBBRECHT, K. G. (2003b). Growth rates of the principal facets of ice between -10°C and -40°C. *Journal of Crystal Growth*, 247(3–4):530–540.
- LIBBRECHT, K. G. (2005). The physics of snow crystals. *Reports on Progress in Physics*, 68(4):855–895.
- LIDE, D. (2003). *CRC Handbook of Chemistry and Physics, 84th Edition*. Taylor & Francis.
- LIED, A., DOSCH, H. et BILGRAM, J. H. (1994a). Glancing angle X-ray scattering from single crystal ice surfaces. *Physica B : Condensed Matter*, 198(1–3):92–96.
- LIED, A., DOSCH, H. et BILGRAM, J. H. (1994b). Surface melting of ice I_h single crystals revealed by glancing angle X-ray scattering. *Physical Review Letters*, 72(22):3554–3557.
- MACK, J. et BOLTON, J. R. (1999). Photochemistry of nitrite and nitrate in aqueous solution : a review. *Journal of Photochemistry and Photobiology A : Chemistry*, 128(1–3):1–13.
- MANTZ, Y. A., GEIGER, F. M., MOLINA, L. T., MOLINA, M. J. et TROUT, B. L. (2000). First-principles molecular-dynamics study of surface disordering of the (0001) face of hexagonal ice. *The Journal of Chemical Physics*, 113(23):10733–10743.
- MARBOUTY, D. (1980). An experimental study of temperature-gradient metamorphism. *Journal of Glaciology*, 26(94):303–312.
- MARION, G. M. (2002). A molal-based model for strong acid chemistry at low temperatures (<200 to 298 K). *Geochimica et Cosmochimica Acta*, 66(14):2499–2516.

- MARSHALL, H. et JOHNSON, J. B. (2009). Accurate inversion of high-resolution snow penetrometer signals for microstructural and micromechanical properties. *Journal of Geophysical Research*, 114(F4):F04016.
- MASSOM, R. A., DRINKWATER, M. R. et HAAS, C. (1997). Winter snow cover on sea ice in the weddell sea. *Journal of Geophysical Research*, 102(C1):1101–1117.
- MCCONNELL, J. R., BALES, R. C., STEWART, R. W., THOMPSON, A. M., ALBERT, M. R. et RAMOS, R. (1998). Physically based modeling of atmosphere-to-snow-to-firn transfer of H₂O₂ at South Pole. *Journal of Geophysical Research*, 103(D9):10561–10570.
- MCCONNELL, J. R., BALES, R. C., WINTERLE, J. R., KUHN, H. et STEARNS, C. R. (1997a). A lumped parameter model for the atmosphere-to-snow transfer function for hydrogen peroxide. *Journal of Geophysical Research*, 102(C12):26809–26818.
- MCCONNELL, J. R., WINTERLE, J. R., BALES, R. C., THOMPSON, A. M. et STEWART, R. W. (1997b). Physically based inversion of surface snow concentrations of H₂O₂ to atmospheric concentrations at South Pole. *Geophysical Research Letters*, 24(4):441–444.
- MCCORMACK, T., DAVID, A. R. J., WORSFOLD, P. J. et HOWLAND, R. (1994). Flow injection determination of nitrate in estuarine and coastal waters. *Analytical Proceedings including Analytical Communications*, 31(3):81–83.
- MCNEILL, V. F., LOERTING, T., GEIGER, F. M., TROUT, B. L. et MOLINA, M. J. (2006). Hydrogen chloride-induced surface disordering on ice. *Proceedings of the National Academy of Sciences*, 103(25):9422–9427.
- MICHALOWSKI, B. A., FRANCISCO, J. S., LI, S., BARRIE, L. A., BOTTENHEIM, J. W. et SHEPSON, P. B. (2000). A computer model study of multiphase chemistry in the Arctic boundary layer during polar sunrise. *Journal of Geophysical Research-Atmospheres*, 105(D12):15131–15145.
- MITCHELL, D. L. et LAMB, D. (1989). Influence of riming on the chemical composition of snow in winter orographic storms. *Journal of Geophysical Research*, 94(D12):14831–14840.
- MIZUNO, Y. et HANAFUSA, N. (1987). Studies of surface properties of ice using nuclear magnetic resonance. *Le Journal de Physique Colloques*, 48(C1):511–517.
- MORIN, S. (2008). *Analyse de la composition isotopique de l'ion nitrate dans la basse atmosphère polaire et marine*. Thèse de doctorat, Paris-Est.
- MORIN, S., SAVARINO, J., FREY, M. M., YAN, N., BEKKI, S., BOTTENHEIM, J. W. et MARTINS, J. M. F. (2008). Tracing the origin and fate of NO_x in the Arctic atmosphere using stable isotopes in nitrate. *Science*, 322(5902):730–732.
- MULLINS, W. W. et SEKERKA, R. F. (1963). Morphological stability of a particle growing by diffusion or heat flow. *Journal of Applied Physics*, 34(2):323–329.
- MULVANEY, R., WOLFF, E. W. et OATES, K. (1988). Sulphuric acid at grain boundaries in Antarctic ice. *Nature*, 331(6153):247–249.

- MURRAY, B. J., KNOPF, D. A. et BERTRAM, A. K. (2005). The formation of cubic ice under conditions relevant to Earth's atmosphere. *Nature*, 434(7030):202–205.
- NAKAMURA, K., NAKAWO, M., AGETA, Y., GOTO-AZUMA, K. et KAMIYAMA, K. (2000). Post-depositional loss of nitrate in surface snow layers of the Antarctic ice sheet. *Bulletin of Glaciological Research*, 17:11–16.
- NELSON, J. et KNIGHT, C. (1998). Snow crystal habit changes explained by layer nucleation. *Journal of Atmospheric Sciences*, 55(8):1452–1465.
- NISSENSON, P., DABDUB, D., DAS, R., MAURINO, V., MINERO, C. et VIONE, D. (2010). Evidence of the water-cage effect on the photolysis of NO_3^- and FeOH^{2+} . implications of this effect and of H_2O_2 surface accumulation on photochemistry at the air–water interface of atmospheric droplets. *Atmospheric Environment*, 44(38):4859–4866.
- OCAMPO, J. et KLINGER, J. (1983). Proton mobility in the bulk and the surface of hexagonal ice. *The Journal of Physical Chemistry*, 87(21):4325–4328.
- PETRENKO, V. F. (1997). Study of the surface of ice, ice/solid and ice/liquid interfaces with scanning force microscopy. *The Journal of Physical Chemistry B*, 101(32):6276–6281.
- PETRENKO, V. F. et WHITWORTH, R. W. (1999). *Physics of ice*. Oxford University Press, Oxford.
- PICARD, G., BRUCKER, L., FILY, M., GALLÉE, H. et KRINNER, G. (2009). Modeling time series of microwave brightness temperature in Antarctica. *Journal of Glaciology*, 55(191):537–551.
- PIELKE, R. A., LISTON, G. E., CHAPMAN, W. L. et ROBINSON, D. A. (2004). Actual and insolation-weighted northern hemisphere snow cover and sea-ice between 1973–2002. *Clim. Dyn.*, 22(6):591–595.
- PITTENGER, B., COOK, D. J., SLAUGHTERBECK, C. R. et FAIN, S. C. (1998). Investigation of ice-solid interfaces by force microscopy : Plastic flow and adhesive forces. *Journal of Vacuum Science & Technology A : Vacuum, Surfaces, and Films*, 16(3):1832–1837.
- PITTENGER, B., FAIN, S. C., COCHRAN, M. J., DONEV, J. M. K., ROBERTSON, B. E., SZUCHMACHER, A. et OVERNEY, R. M. (2001). Premelting at ice-solid interfaces studied via velocity-dependent indentation with force microscope tips. *Physical Review B*, 63(13):134102.
- PRUPPACHER, H. R. et KLETT, J. D. (1997). *Microphysics of clouds and precipitation*. Kluwer Academic Publishers, Dordrecht ; Boston, (rev. and enl.) 2^e édition.
- ROBINSON, D. A., DEWEY, K. F. et HEIM, R. R. (1993). Global snow cover monitoring : An update. *Bulletin of the American Meteorological Society*, 74(9):1689–1696.
- ROSENBERG, R. (2005). Why is ice slippery? *Physics Today*, 58(12):50–55.
- RÖTHLISBERGER, R., HUTTERLI, M. A., SOMMER, S., WOLFF, E. W. et MULVANEY, R. (2000). Factors controlling nitrate in ice cores : Evidence from the Dome C deep ice core. *Journal of Geophysical Research*, 105(D16):20565–20572.

- RÖTHLISBERGER, R., HUTTERLI, M. A., WOLFF, E. W., MULVANEY, R., FISCHER, H., BIGLER, M., GOTO-AZUMA, K., HANSSON, M. E., RUTH, U., SIGGAARD-ANDERSEN, M. et STEFFENSEN, J. P. (2002). Nitrate in Greenland and Antarctic ice cores : a detailed description of post-depositional processes. *Annals of Glaciology*, 35(1):209–216.
- SADTCHENKO, V. et EWING, G. E. (2002). Interfacial melting of thin ice films : An infrared study. *The Journal of Chemical Physics*, 116(11):4686–4697.
- SANDER, R., BAUMGAERTNER, A., GROMOV, S., HARDER, H., JÖCKEL, P., KERKWEIG, A., KUBISTIN, D., REGELIN, E., RIEDE, H., SANDU, A., TARABORRELLI, D., TOST, H. et XIE, Z.-Q. (2011). The atmospheric chemistry box model CAABA/MECCA-3.0. *Geoscientific Model Development*, 4(2):373–380.
- SEINFELD, J. H. et PANDIS, S. N. (1998). *Atmospheric chemistry and physics : from air pollution to climate change*. Wiley, New York.
- SIGG, A., STAFFELBACH, T. et NEFTEL, A. (1992). Gas phase measurements of hydrogen peroxide in greenland and their meaning for the interpretation of H₂O₂ records in ice cores. *Journal of Atmospheric Chemistry*, 14(1–4):223–232.
- SJOSTEDT, S. J., HUEY, L. G., TANNER, D. J., PEISCHL, J., CHEN, G., DIBB, J. E., LEFER, B., HUTTERLI, M. A., BEYERSDORF, A. J., BLAKE, N. J., BLAKE, D., SUEPER, D., RYERSON, T., BURKHART, J. et STOHL, A. (2007). Observations of hydroxyl and the sum of peroxy radicals at Summit, Greenland during summer 2003. *Atmospheric Environment*, 41(24):5122–5137.
- SLAUGHTERBECK, C. R., KUKES, E. W., PITTENGER, B., COOK, D. J., WILLIAMS, P. C., EDEN, V. L. et FAIN, S. C. (1996). Electric field effects on force curves for oxidized silicon tips and ice surfaces in a controlled environment. *Journal of Vacuum Science & Technology A : Vacuum, Surfaces, and Films*, 14(3):1213–1218.
- SOKOLOV, O. et ABBATT, J. P. D. (2002). Competitive adsorption of atmospheric trace gases onto ice at 228 K : HNO₃/HCl, 1-Butanol/Acetic acid and 1-Butanol/HCl. *Geophysical Research Letters*, 29(17):1851.
- SOMMERFELD, R. A., KNIGHT, C. A. et LAIRD, S. K. (1998a). Diffusion of HNO₃ in ice. *Geophysical Research Letters*, 25(6):935–938.
- SOMMERFELD, R. A., KNIGHT, C. A. et LAIRD, S. K. (1998b). Reply [to “Comment on « Diffusion of HNO₃ in ice »”]. *Geophysical Research Letters*, 25(23):4391–4392.
- STURM, M. et BENSON, C. S. (1997). Vapor transport, grain growth and depth-hoar development in the subarctic snow. *Journal of Glaciology*, 43(143):42–59.
- STURM, M., HOLMGREN, J., KONIG, M. et MORRIS, K. (1997). The thermal conductivity of seasonal snow. *Journal of Glaciology*, 43(143):26–41.
- STURM, M. et JOHNSON, J. B. (1991). Natural convection in the subarctic snow cover. *Journal of Geophysical Research*, 96(B7):11657–11671.

- STURM, M. et MASSOM, R. A. (2010). Snow and sea ice. In THOMAS, D. N. et DIECKMANN, G. S., éditeurs : *Sea Ice*, pages 153–204. Wiley-Blackwell, Oxford, UK, seconde édition.
- SUMNER, A. L. et SHEPSON, P. B. (1999). Snowpack production of formaldehyde and its effect on the Arctic troposphere. *Nature*, 398(6724):230–233.
- TAILLANDIER, A. (2006). *Évolution de la surface spécifique de la neige. Études expérimentales et de terrain, paramétrisation*. Thèse de doctorat, Université Joseph Fourier - Grenoble 1, Grenoble.
- TAILLANDIER, A.-S., DOMINÉ, F., SIMPSON, W. R., STURM, M. et DOUGLAS, T. A. (2007). Rate of decrease of the specific surface area of dry snow : Isothermal and temperature gradient conditions. *Journal of Geophysical Research*, 112(F3):F03003.
- THIBERT, E. et DOMINÉ, F. (1997). Thermodynamics and kinetics of the solid solution of HCl in ice. *The Journal of Physical Chemistry B*, 101(18):3554–3565.
- THIBERT, E. et DOMINÉ, F. (1998). Thermodynamics and kinetics of the solid solution of HNO₃ in ice. *The Journal of Physical Chemistry B*, 102(22):4432–4439.
- THOMAS, J. L., STUTZ, J., LEFER, B., HUEY, L. G., TOYOTA, K., DIBB, J. E. et von GLASOW, R. (2011). Modeling chemistry in and above snow at Summit, Greenland – Part 1 : Model description and results. *Atmospheric Chemistry and Physics*, 11(10):4899–4914.
- ULLERSTAM, M. et ABBATT, J. P. D. (2005). Burial of gas-phase HNO₃ by growing ice surfaces under tropospheric conditions. *Physical Chemistry Chemical Physics*, 7(20):3596–3600.
- ULLERSTAM, M., THORNBERRY, T. et ABBATT, J. P. D. (2005). Uptake of gas-phase nitric acid to ice at low partial pressures : evidence for unsaturated surface coverage. *Faraday Discussions*, 130:211–226.
- von BLOHN, N., DIEHL, K., MITRA, S. K. et BORRMANN, S. (2011). Wind tunnel experiments on the retention of trace gases during riming : nitric acid, hydrochloric acid, and hydrogen peroxide. *Atmospheric Chemistry and Physics*, 11(22):11569–11579.
- WARREN, S. G. et WISCOMBE, W. J. (1980). A model for the spectral albedo of snow. II : snow containing atmospheric aerosols. *Journal of the Atmospheric Sciences*, 37(12):2734–2745.
- WEI, X., MIRANDA, P. B. et SHEN, Y. R. (2001). Surface vibrational spectroscopic study of surface melting of ice. *Physical Review Letters*, 86(8):1554–1557.
- WEI, X., MIRANDA, P. B., ZHANG, C. et SHEN, Y. R. (2002). Sum-frequency spectroscopic studies of ice interfaces. *Physical Review B*, 66(8):085401.
- WELLER, R., TRAUFFETTER, F., FISCHER, H., OERTER, H., PIEL, C. et MILLER, H. (2004). Postdepositional losses of methane sulfonate, nitrate, and chloride at the european project for ice coring in Antarctica deep-drilling site in Dronning Maud Land, Antarctica. *Journal of Geophysical Research*, 109(D7):D07301.

- WETTLAUFER, J. S. (1999a). Ice surfaces : macroscopic effects of microscopic structure. *Philosophical Transactions of the Royal Society A : Mathematical, Physical and Engineering Sciences*, 357(1763):3403–3425.
- WETTLAUFER, J. S. (1999b). Impurity effects in the premelting of ice. *Physical Review Letters*, 82(12):2516–2519.
- WETTLAUFER, J. S. (2001). Dynamics of ice surfaces. *Interface Science*, 9(1):117–129.
- WETTLAUFER, J. S. et WORSTER, M. G. (2006). Premelting dynamics. *Annual Review of Fluid Mechanics*, 38(1):427–452.
- WISCOMBE, W. J. et WARREN, S. G. (1980). A model for the spectral albedo of snow. I : Pure snow. *Journal of the Atmospheric Sciences*, 37(12):2712–2733.
- WOLFF, E. W., MULVANEY, R. et OATES, K. (1989). Diffusion and location of hydrochloric acid in ice : Implications for polar stratospheric clouds and ozone depletion. *Geophysical Research Letters*, 16(6):487–490.
- WOOLDRIDGE, P. J., ZHANG, R. et MOLINA, M. J. (1995). Phase equilibria of H₂SO₄, HNO₃, and HCl hydrates and the composition of polar stratospheric clouds. *Journal of Geophysical Research*, 100(D1):1389–1396.
- WORSNOP, D. R., FOX, L. E., ZAHNISER, M. S. et WOFSY, S. C. (1993). Vapor pressures of solid hydrates of nitric acid : Implications for polar stratospheric clouds. *Science*, 259(5091):71–74.
- WREN, S. N. et DONALDSON, D. J. (2011). Exclusion of nitrate to the air–ice interface during freezing. *The Journal of Physical Chemistry Letters*, 2(16):1967–1971.
- XU, K., CAO, P. et HEATH, J. R. (2010). Graphene visualizes the first water adlayers on mica at ambient conditions. *Science*, 329(5996):1188–1191.
- XUEREF, I. et DOMINÉ, F. (2003). FTIR spectroscopic studies of the simultaneous condensation of HCl and H₂O at 190 K – atmospheric applications. *Atmospheric Chemistry and Physics*, 3(5):1779–1789.
- YANG, J., HONRATH, R. E., PETERSON, M. C., DIBB, J. E., SUMNER, A. L., SHEPSON, P. B., FREY, M., JACOBI, H.-W., SWANSON, A. et BLAKE, N. (2002). Impacts of snowpack emissions on deduced levels of OH and peroxy radicals at Summit, Greenland. *Atmospheric Environment*, 36(15–16):2523–2534.
- ZHAO, T. L., GONG, S. L., BOTTENHEIM, J. W., MCCONNELL, J. C., SANDER, R., KALESCHKE, L., RICHTER, A., KERKWEIG, A., TOYOTA, K. et BARRIE, L. A. (2008). A three-dimensional model study on the production of BrO and Arctic boundary layer ozone depletion. *Journal of Geophysical Research*, 113(D24):D24304.
- ZHOU, X., BEINE, H. J., HONRATH, R. E., FUENTES, J. D., SIMPSON, W., SHEPSON, P. B. et BOTTENHEIM, J. W. (2001). Snowpack photochemical production of HONO : a major source of OH in the Arctic boundary layer in springtime. *Geophysical Research Letters*, 28(21):4087–4090.

ZHU, C., XIANG, B., CHU, L. T. et ZHU, L. (2010). 308 nm photolysis of nitric acid in the gas phase, on aluminum surfaces, and on ice films. *The Journal of Physical Chemistry A*, 114(7):2561–2568.

ZONDLO, M. A., BARONE, S. B. et TOLBERT, M. A. (1997). Uptake of HNO_3 on ice under upper tropospheric conditions. *Geophysical Research Letters*, 24(11):1391–1394.