

Laboratoire de Glaciologie et Géophysique de l'Environnement



# Mesure chimique des impuretés optiquement actives : Etat de l'art et compétence grenobloise

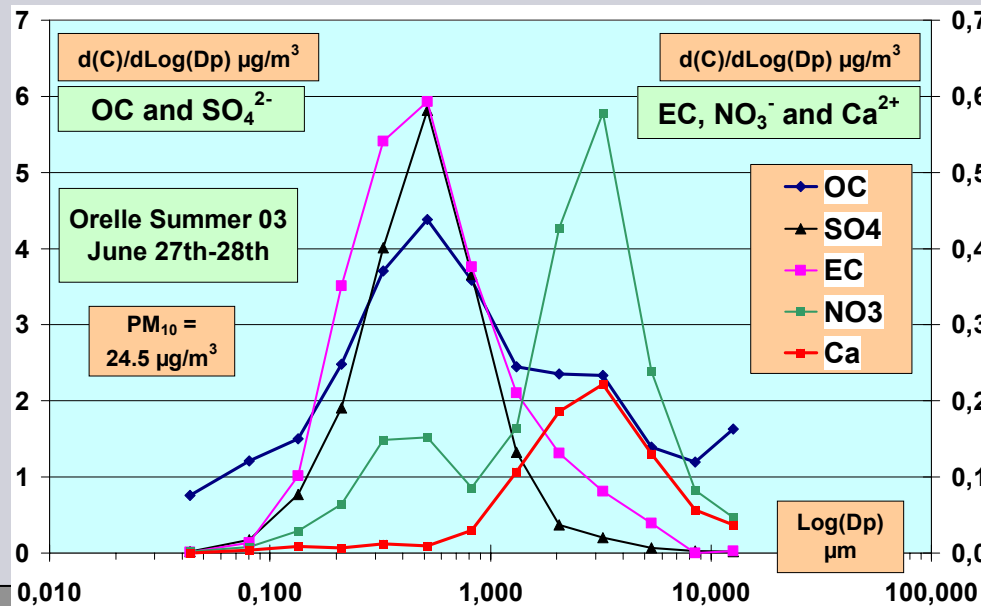
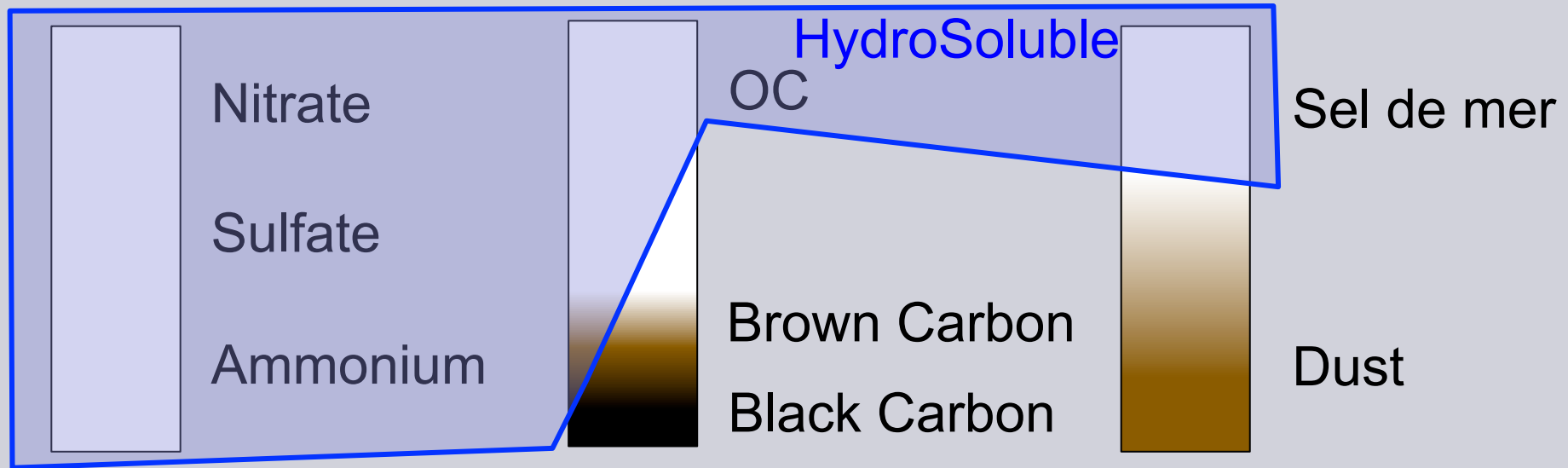
Didier Voisin

Atelier Neige OSUG

2 octobre 2015

# Les impuretés dans la neige

C'est d'abord de l'aérosol atmosphérique...

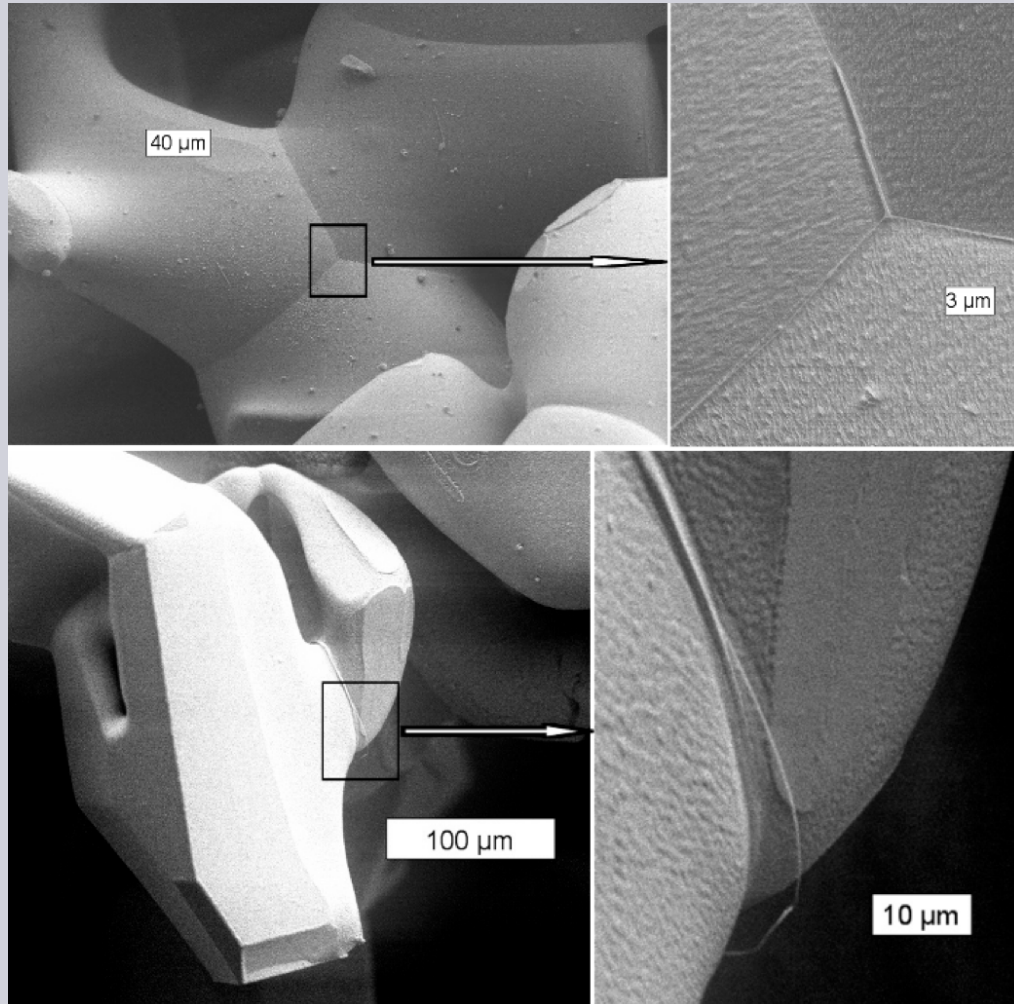


Absorbeurs fins:  
 - BC, insoluble  
 - BrC, soluble en partie

Absorbeurs grossiers:  
 - Dust, insoluble

# Relocalisation des impuretés lors du métamorphisme ?

Image MEB de la neige après sublimation



Sublimation courte:

non volatiles (solubles ?)  
apparaissent aux triples  
jonctions

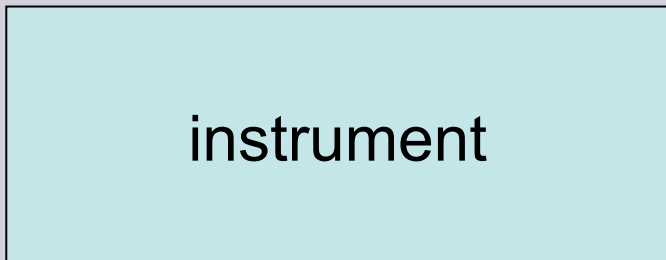
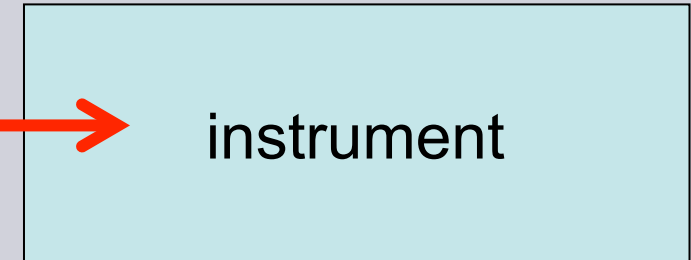
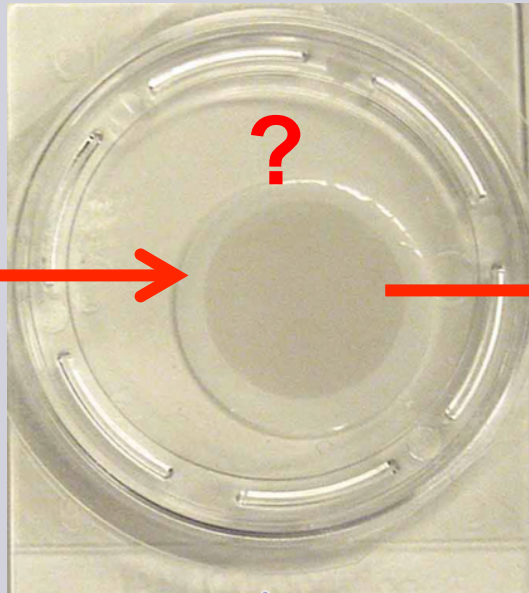
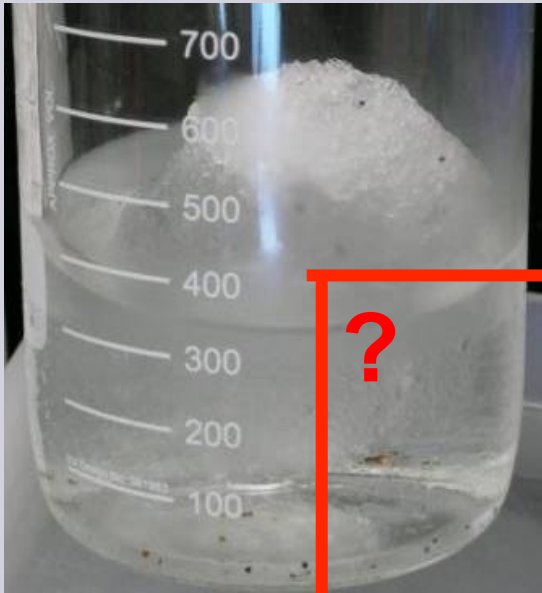
Sublimation longue:

Apparition d'un filament entre  
2 cristaux

Dans tous les cas, suggère une relocalisation des solubles par le métamorphisme  
→ Il faut considérer séparément les solubles et les insolubles

# Mesures d'impuretés optiquement actives dans la neige

## Choix et compromis



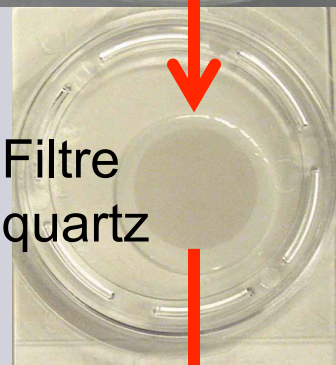
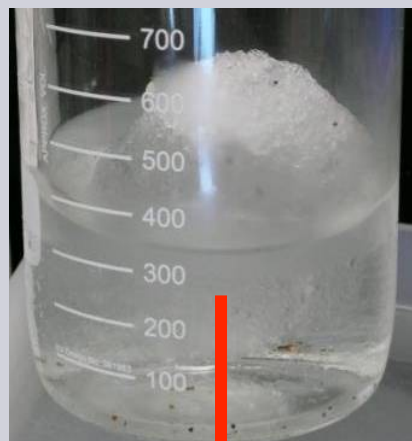
- Filtration ou mesure directe ?
- si filtration, quel filtre, pour quelle efficacité ?
- mesure finale: chimique ? Optique ?

# Détermination Thermo-Optique sur filtre



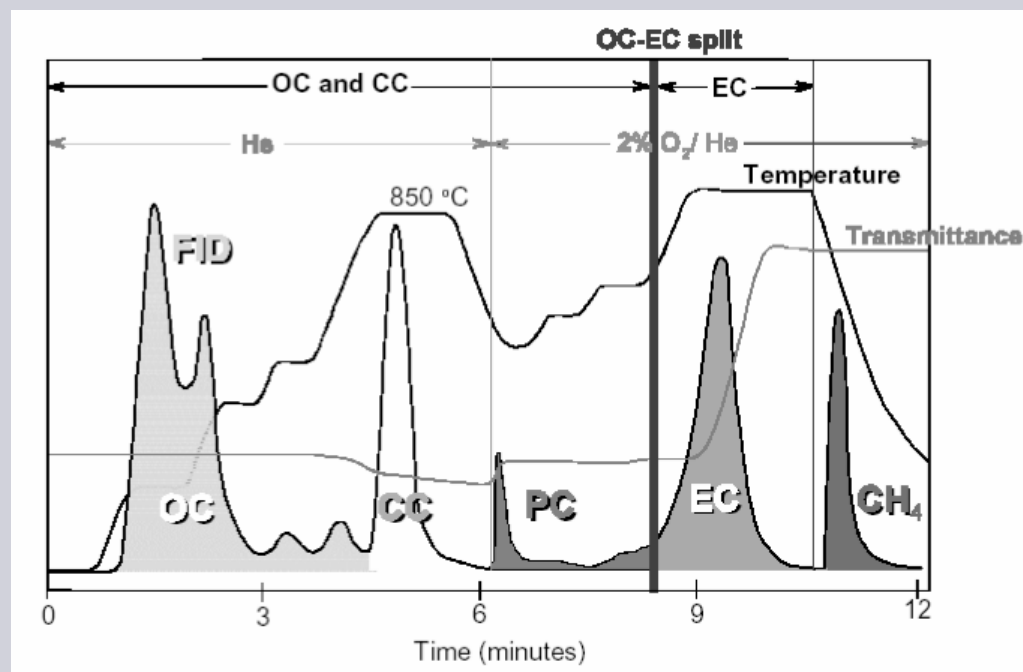
Méthode « de référence », couramment mise en œuvre sur l'aérosol

Laboratoire de Glaciologie et Géophysique de l'Environnement



Sunset  
Instrument:  
EC/OC

- principe du Sunset =
  - pyrolyse – combustion contrôlée
  - mesure du  $\text{CO}_2$  résultant (mesure « absolue »)
  - suivi optique de la transmittance du filtre pour faire le tri entre EC (« noir ») et OC (purement diffusif)



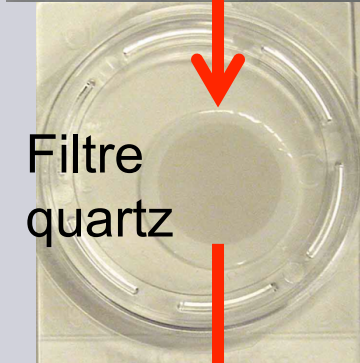
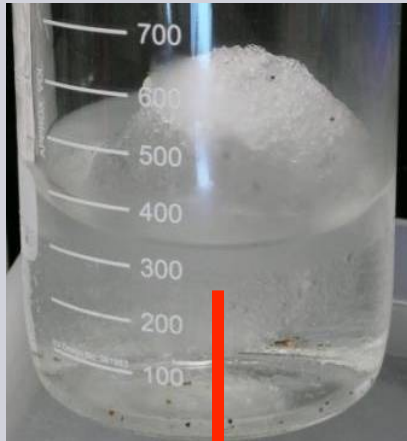
- mesure précise pour 1  $\mu\text{g}$  de Carbone sur le filtre (typiquement 1L de neige)

# Détermination Thermo-Optique sur filtre



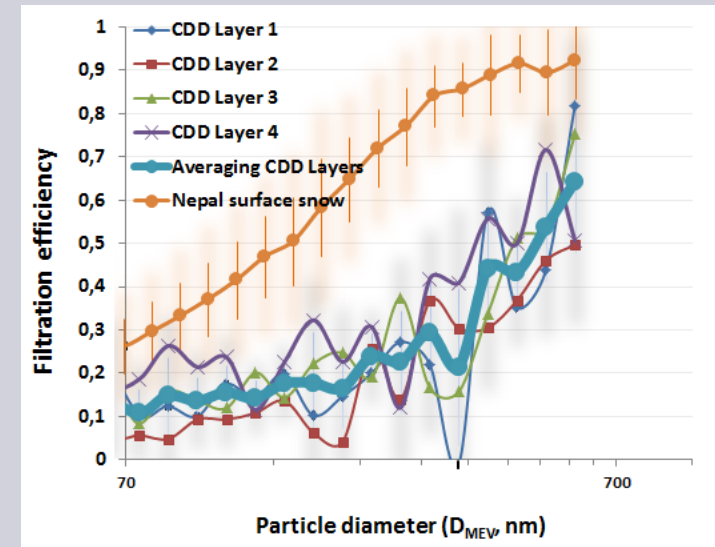
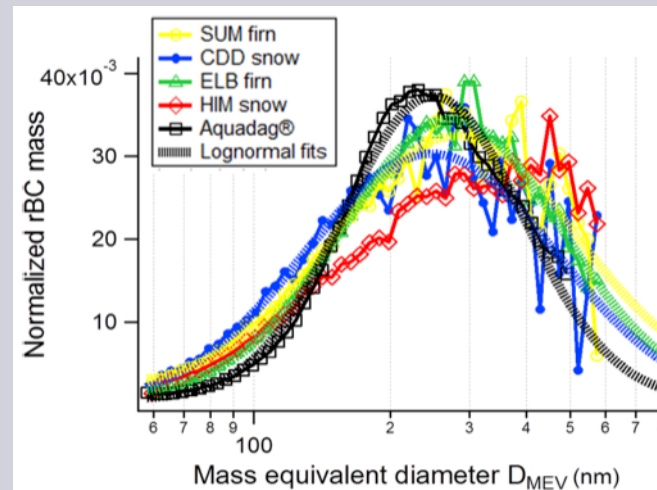
Méthode « de référence », couramment mise en œuvre sur l'aérosol

Laboratoire de Glaciologie et Géophysique de l'Environnement



Sunset  
Instrument:  
EC/OC

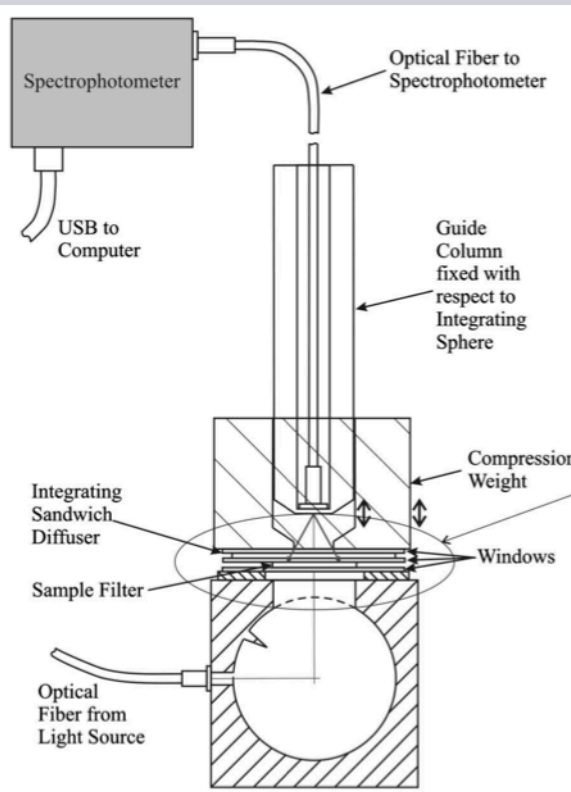
- Efficacité de filtration testée par superposition de 2 filtres :  $>90\%$  (Ducret et Cachier, 1992; Lavanchy et al, 1999)
- estimée en mesurant la teneur en BC avant / après filtration (SP2) : plus faible, variable selon la neige



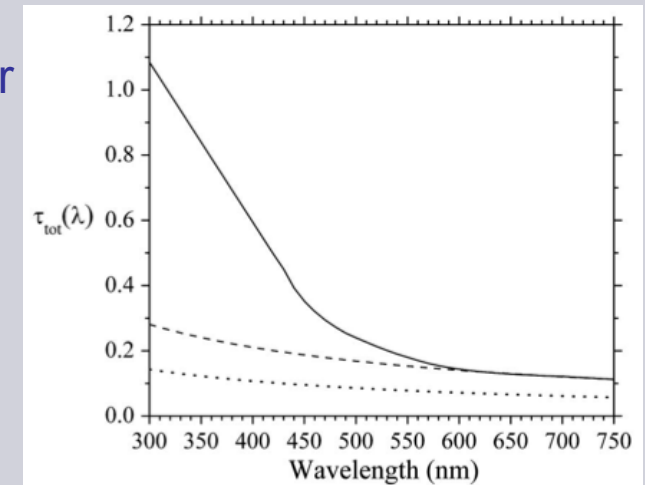
Que mesure-t-on  
vraiment ?

# Détermination optique sur filtre : ISSW

Grenfell et al, Appl. Opt. 2011; Doherty et al, JGR 2010, ...



- Filtration sur Nuclepore 0,45 µm
- filtration testée par superposition de 2 filtres: > 90% ...
- mesure spectrale d'épaisseur optique des particules sur le filtre (300 – 750nm): *nonlinéarités...*
- interprétation de cette mesure comme somme de 2 (voire 3) spectres, ce qui permet de déconvoluer BC, BrC, et Dust



- grande dépendance aux paramètres de calage

$$\tau_{BC}(\lambda_0) \cdot \left(\frac{\lambda}{\lambda_0}\right)^{-\dot{A}_{BC}} + \tau_{NBC}(\lambda_0) \cdot \left(\frac{\lambda}{\lambda_0}\right)^{-\dot{A}_{NBC}}$$

Intérêt: mesure optique, plus simple à lier à l'optique dans la neige

Défauts: efficacité de filtration mal testés

# Mesure de BC directe dans la neige: SP2



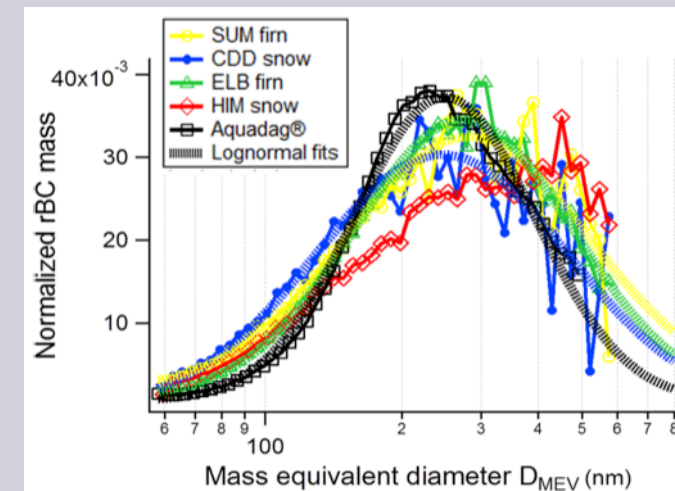
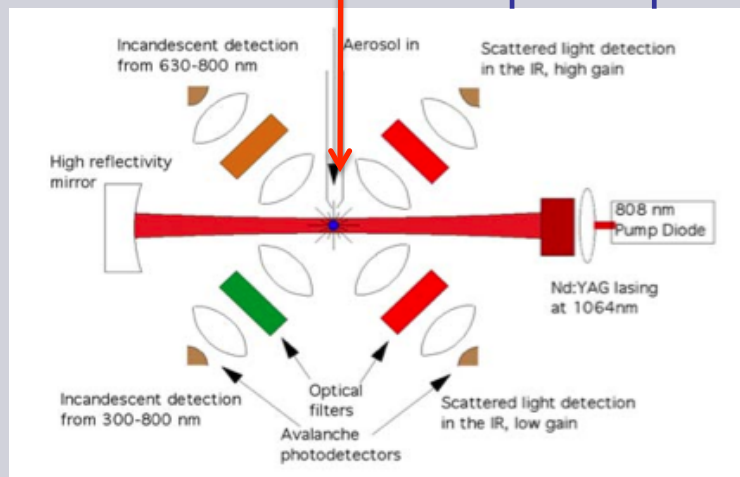
Lim et al, 2014

Laboratoire de Glaciologie et Géophysique de l'Environnement



nébuliseur

- Compteur de particules: donne un spectre dimensionnel !
- double détection (scattering et incandescence) : permet d'aborder la question de la structure de la particule
- très sensible (10 ng/g) ; petits volumes (1-2 mL)
- ne voit que 50 – 600 nm: nécessite de « compléter » le spectre dimensionnel pour estimer la concentration totale
- Spécifique BC (ou presque)





# Une histoire connue: BC dans l'atmosphère !

## Un parallèle troublant, presque inquiétant

Mesures classiques dans l'atmosphère:

-sunset (EC/OC), déployable en continu sur le terrain

-SP2 atmosphérique: mieux que dans la neige (gamme de taille OK)

-Éthalomètre

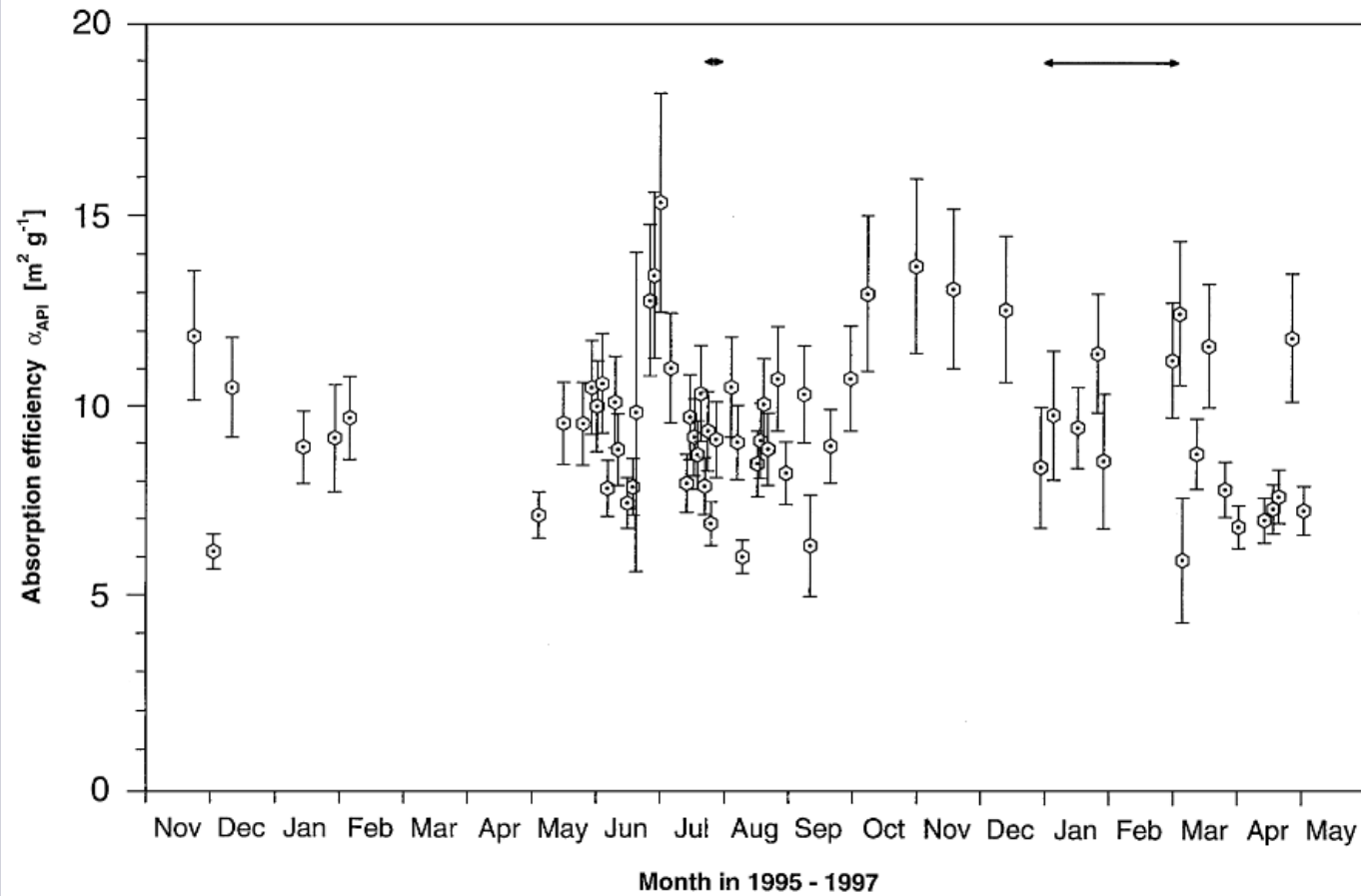
- Collecte en continu sur filtre, mesure de l'atténuation à 7 longueurs d'onde,
- Plein de correction pour cause d'optique non-linéaire sur le filtre
- Déconvolution en BC et BrC, comme pour ISSW

-Pléthore d'autres instruments pour contourner les difficultés (PSAP, MAAP, ...)

-1 des objectifs récurrents de EUSAAR, EUSAAR2, ACTRIS, ACTRIS2 est l'établissement d'une méthode de référence fiable pour assurer la compatibilité en particulier des méthodes EC/OC et éthalomètre

## II. Mesure de BC dans la neige

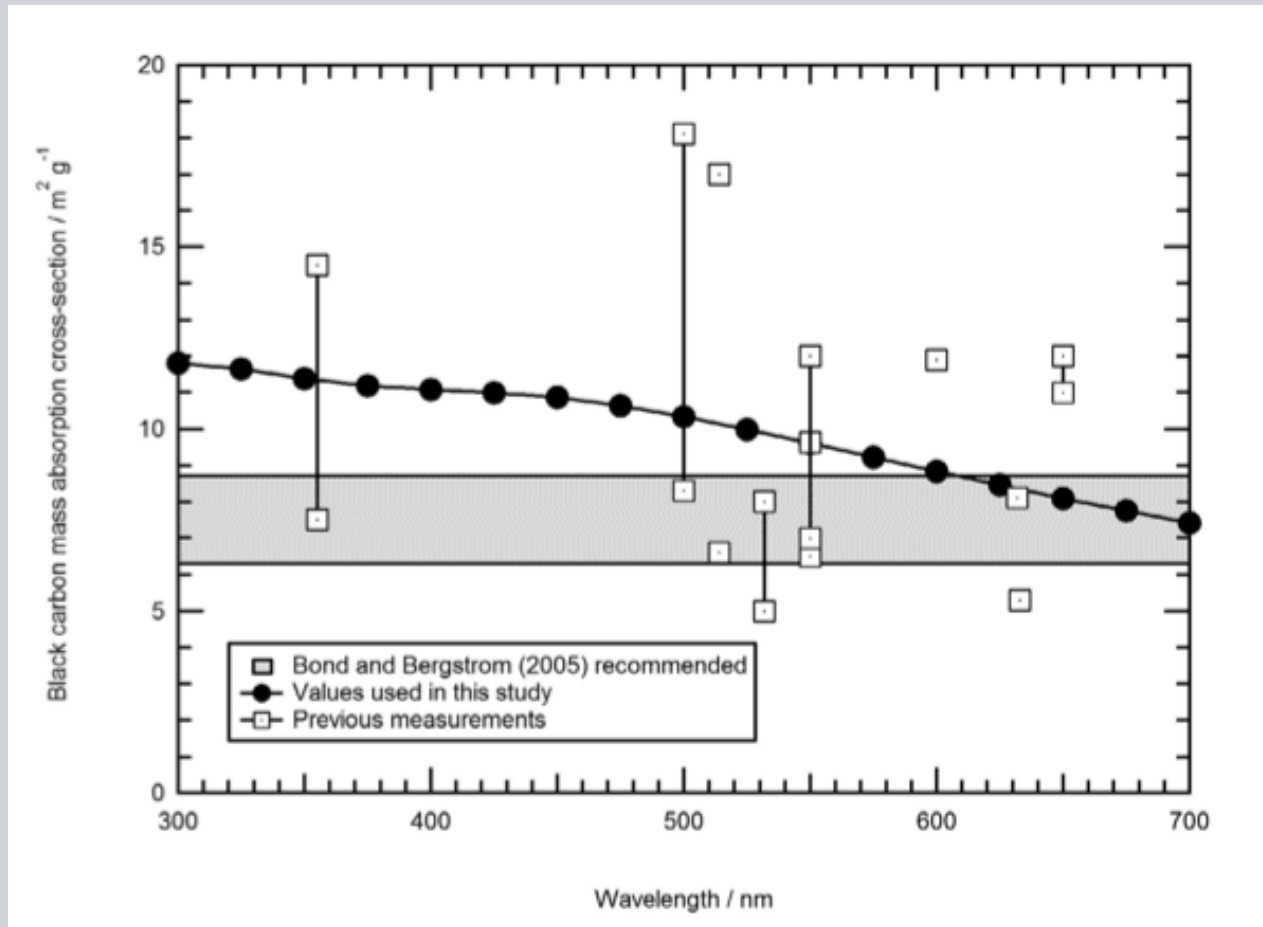
Difficultés: chats, lapins et renards arctiques (II)



Variation saisonnière du MAC de BC !!!

## II. Mesure de BC dans la neige

Difficultés: chats, lapins et renards arctiques (II)



Variété des sections efficaces d'absorption massique publiées pour BC

# Une histoire connue: « fermeture optique des aérosols »

Un parallèle troublant, presque inquiétant

Mesurer toute la chimie de l'aérosol

Mesurer toute la physique de l'aérosol (distribution en taille)

Mesurer toute l'optique de l'aérosol (diffusion, absorption spectrales)

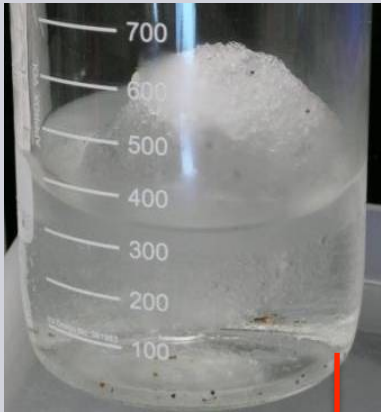
Vérifier si on arrive à faire coller tout ça ensemble...

Ça occupe des équipes entières depuis 20 ans, avec un succès mitigé

# Mesure directe des Dust (compteur Coulter)



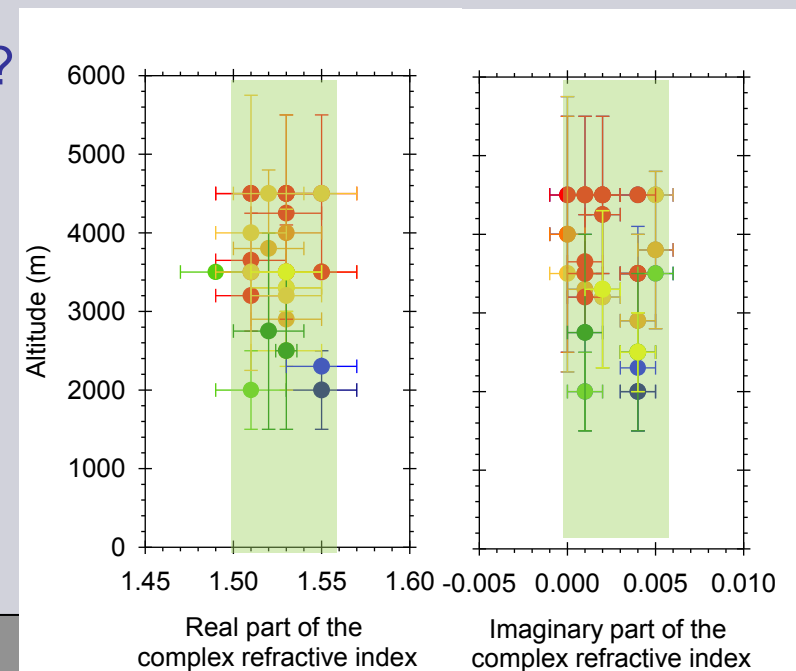
Laboratoire de Glaciologie et Géophysique de l'Environnement



Compteur  
Coulter

- Compteur de particules: donne un spectre dimensionnel !
- très sensible (10 ng/g) ; petits volumes (10 mL)
- gamme de taille: 700 nm – 7  $\mu\text{m}$
- Inconvénient: les grosses particules insolubles sont-elles toutes de « dust » aux propriétés optiques connues ?

Ex: Dust sahariens mesurés pendant leur transport vers l'Europe

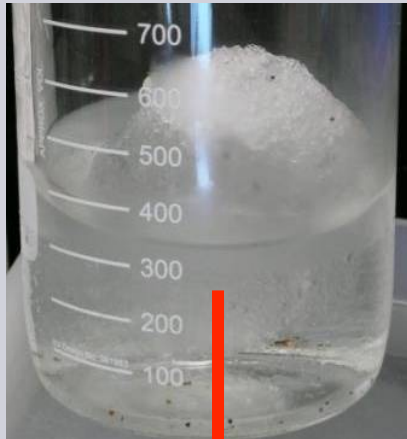


# Mesure chimique des Dust

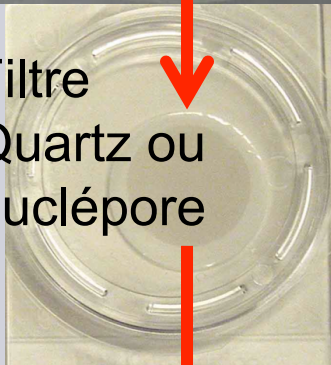


ICP – AES ou ICP – MS sur filtres

Laboratoire de Glaciologie et Géophysique de l'Environnement



Filtre  
Quartz ou  
nucléopore



ICP-MS

- la minéralogie (Fe / Al surtout) permet tant bien que mal de contraindre les propriétés optiques
- mesure en routine sur l'aérosol; nécessite quelques ajustements pour le travail sur la neige (test des volumes à filtrer; nucleopore vs quartz ?)

# Et le reste ? (les solubles)

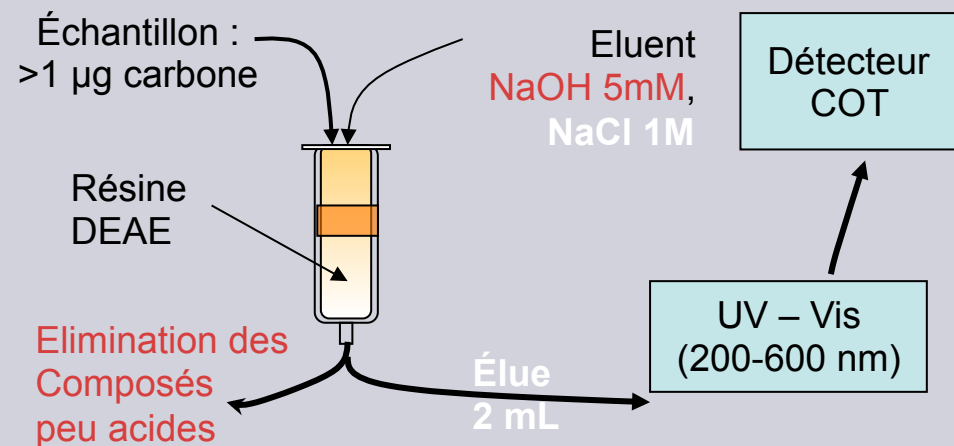


On mesure au LGGE toute une série de choses:

- Des traceurs de sources (levoglucosan, ...)
- Les ions (Na, Cl, Mg, Ca, K, SO<sub>4</sub>, NO<sub>3</sub>, ...)
- Le carbone dissous (DOC)
- Les HULIS (~ Brown Carbon)

Importance des HULIS:

- Principal absorbeur dans les aérosols (hors BC et DUST)



Case Name	H-ABS		L-ABS	
	Land Snow	Sea Ice	Land Snow	Sea Ice
OA	$2.5 \times 10^{-3}$	$5.5 \times 10^{-4}$	$9.0 \times 10^{-4}$	$1.6 \times 10^{-4}$
BC	$1.2 \times 10^{-2}$	$9.9 \times 10^{-4}$	$1.3 \times 10^{-2}$	$1.0 \times 10^{-3}$
POA	$7.2 \times 10^{-4}$	$2.0 \times 10^{-4}$	$6.1 \times 10^{-4}$	$1.6 \times 10^{-4}$
SOA	$1.8 \times 10^{-3}$	$3.5 \times 10^{-4}$	$2.8 \times 10^{-4}$	$-2.8 \times 10^{-6}$

L'aérosol organique est significatif !

# D'autres possibilités de mesure ?



Laboratoire de Glaciologie et Géophysique de l'Environnement

## Mesures des insolubles

Nos amis des eaux de surface ont une longue histoire de mesure des particules. Allons les voir ?

- Granulomètre laser (LTHE)
  - 50 nm – 2  $\mu$ m
  - Gros volume d'échantillon (200 mL);  
limite de détection à voir
- Nano Zetamètre (Isterre)
  - ???
- Nanoparticle Tracking Analysis  
(Malvern NanoSight)



# Mesure des impuretés dans la neige

## Conclusion

Il reste des difficultés importantes amenant à des compromis dans les mesures effectuées

On sait faire beaucoup de choses à Grenoble, y compris travailler sur des petits échantillons, (compatible avec

Dès qu'on veut travailler avec des filtres, il faut les caractériser mieux

Après la caractérisation chimique, il restera toujours le passage de la chimie à l'optique...