CENTRE NATIONAL DE LA RECHERCHE SCIENTIFIQUE

LABORATOIRE DE GLACIOLOGIE ET GEOPHYSIQUE DE L'ENVIRONNEMENT

Laboratoire de Glaciologie et Géophysique de l'Environnement

Associé à l'UNIVERSITE JOSEPH FOURIER – GRENOBLE I

DYNAMIQUE DU MERCURE DANS LES NEIGES DE HAUTES ET MOYENNES LATITUDE : ETUDES IN SITU ET EN CONDITIONS SIMULEES DES MECANISMES DE REACTIVITE ET D'ECHANGES

Aurélien DOMMERGUE

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

Spécialité : Sciences de la Terre et de l'Univers
Date de la soutenance : 2 octobre 2003

Composition du Jury :

M. Freddy ADAMS	Président
M. Ralf Ebinghaus	Rapporteur
M. Jean-Luc Probst	Rapporteur
M. Paolo Laj	Examinateur
M. Claude Boutron	Directeur de thèse
M. Christophe Ferrari	Co-directeur de thèse

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

Contact : Aurélien Dommergue
dommerg@lgge.obs.ujf-grenoble.fr

Avant-propos

Je voudrais remercier Freddy Adams pour avoir accepté de présider ce jury ainsi que Ralf Ebinghaus et Jean-Luc Probst qui ont passé de longues heures, en plein mois d'août, à rapporter ce manuscrit. Merci également à Paolo Laj d'avoir accepté d'officier en tant qu'examinateur.

Il serait prétentieux de s'attribuer l'intégralité du travail de thèse présenté dans ce manuscrit. C'est l'aboutissement d'une aventure rendue possible grâce aux soutiens nombreux de scientifiques, de partenaires financiers et tout simplement d'Hommes.

Je tiens donc à remercier Claude Boutron et Christophe Ferrari qui m'ont offert la possibilité et les moyens de réaliser une thèse au LGGE. Christophe m'a accompagné tout au long de ce travail en élaborant des projets ambitieux et en m'offrant sa complicité lors de nos périples en Arctique ou en Asie. Ses marques de confiance et d'amitié ont toujours été une motivation supplémentaire.

Au LGGE, je voudrais remercier ceux qui, par leur compétences ou leur dévouement, m'ont aidé : le secrétariat, le service informatique (merci à Marie-Christine) et également les services techniques. Un grand merci à Jean-Philippe et à Philippe Boissonneau qui ont passé de longues heures sur l'élaboration de nos systèmes de mesures.

Les aventures en Arctique n'auraient été possibles sans le support logistique et financier de nombreux organismes.

En premier lieu, il nous faut remercier l'Institut Français Polaire Paul-Émile Victor (IPEV), qui au travers du programme CHIMERPOL nous a permis de fouler les terres gelées du Groenland et le Svalbard. De vifs remerciement donc à l'ensemble de l'IPEV et à Gérard Jugie ainsi qu'aux acteurs de terrain de l'IPEV. Parmi ces personnes qui se mettent aux services des scientifiques, je voudrais remercier Franck Delbart pour l'accueil réservé à la base Charles Rabot (camembert odorant et andouilles compris) et Martin Mellet, qui a dû surmonter, avec brio et amitié, les excentricités des scientifiques sur le terrain !

I would like to thank the Royal Danish Air Force and John Lau Hansen for their support to travel safely to Station Nord in Greenland. We found there some unexpected and really kind guys. Our snooker games (thanks a bunch), our evening meetings with Tuborg, the danger of the polar lemmings will be kept in our mind for a while. Many thanks to the wonderful crew in Station Nord : Jacob, Asgar, Thomas, Martin and Dennis.

Nous remercions également le Consulat Général de France au Québec et le service de coopération scientifique et technique (M. Péguy) pour leur support financier lors de notre séjour dans l'arctique canadien à Kuujjuarapik/Whapmagoostui. Nous y avons trouvé dans ce coin de la baie d'Hudson, Claude Tremblay, un trappeur reconverti en amphitryon délectable et Chantal, que je tiens à remercier. Nous nous devons de remercier également les habitants du village Inuit et ceux du village Cree qui ont accueilli des scientifiques venus traquer « l'ennemi qui vient de l'eau ».

Ce travail est aussi le fruit de nombreuses collaborations dans le monde entier. I would like to thank Freddy Adams and the MITAC in Antwerpen and especially Petru Jitaru, who did a great job to measure some ultra-ultra traces of mercury in the snow.

Un grand merci à Laurier Poissant à Environnement Canada à Montréal, qui m'a accueilli un mois dans ces locaux et nous a permis de réaliser la campagne à Kuujjuarapik. Tous mes remerciements vont également à Martin Pilote.

Thanks also to Henrik Skov from the NERI in Denmark, and especially to Bjarne Jensen who provided a wonderful help in the field.

Finally, I am really grateful to Ralf Ebinghaus in Hamburg. He gave me the opportunity to work in the facilities of the GKSS. For this stay, I really thank Enno Bahlmann and also Kristine. But I won't forget the new one in the team, Christian Temme for his good mood and the way he likes becks.

Quatre années passées au LGGE m'ont permis d'y apprécier l'atmosphère chaleureuse de travail et les commodités (à moins de 100 m) existantes dans ce coin reculé du campus universitaire. Rendons grâces aux thésards (ex ou assimilés) qui extraient lors de réunions improvisées les pensées scientifiques qui feront ou ne feront pas les découvertes de demain ! Je décerne donc des Leffe d'honneur et le commentaire traditionnel associé, à Vince, qui a préféré la reconnaissance de la stock-option à celle du JGR, à Olive, qui a plein d'aurtographe de Claire Chazal, Madar, pour ses remarques toujours en sous-marin (facile !) et à Bernie, qui se gondole à distance sans l'aide de marie. Ces lascars ou loulous, selon les appellations toujours bonhommes de l'inénarrable Estelle, m'ont lâchement abandonné pour se désintoxiquer avec plus ou moins de succès il est vrai. Cependant, d'autres ont persévéré comme Gilles, à la quête du champignan perdu et au coup de quat' « péan ! » redoutable, dis-daonc, ou Paolo (qui ne doit pas avoir honte de la célébrité de Rovereto, c'est un endroit magnifique !). Merci à eux, mais aussi à Pierrot, Suzy, Nat, Loïc, Delphine, Julie, Olivier (et sa passion pour les escaliers), Sophie, Juliette et tant d'autres encore.

Ai-je besoin de préciser l'immense gratitude à laquelle ont droit mes parents ? Je ne saurais par quel bout commencer pour les remercier, entre autre, de m'avoir permis d'aller au plus loin dans les études. J'espère, un jour, pouvoir transmettre autant de bonnes choses à mes enfants. Adeline a également participé à la relecture

de ce manuscrit, ne laissant pas échapper une seule virgule. Je l'en remercie et l'embrasse tendrement.

Enfin, ma dernière pensée va à Cécile avec qui la vie semble toujours plus légère. Agrippé comme il l'est, le GdA n'est pas prêt de s'envoler ! Je lui dois mes plus grands bonheurs, un réconfort de tous les instants et je ne peux que lui dédier ce manuscrit en témoignage de mon amour.

Le mot de la fin n'est jamais celui que l'on croit ; j'adresse ainsi une pensée à la mémoire de mon grand-père Antoine et un tendre baiser, que j'espère réconfortant, à ma grand-mère. Et si d'après M.A. Asturias « le souvenir est un aveugle qui cherche son chemin en tâtonnant », il reste toujours dans les recoins de ma mémoire le goût d'un petit-déjeuner, l'odeur d'un regain d'été, ou la douce chaleur d'un insondable édredon associés aux grands-pères de mon enfance Joseph et Antoine.

Résumé

Le mercure (Hg) est un composé toxique présent dans tous les compartiments de notre planète. Au sein de son cycle global, nous ignorons le rôle joué par le manteau neigeux, réservoir transitoire du Hg atmosphérique déposé sur sa surface.

Nous avons donc développé un instrument pour mesurer les concentrations en Hg° dans l'air de la neige au Groenland et au Canada. Nous avons ainsi examiné sa réactivité chimique au lever du soleil polaire, au printemps et à la fonte des neiges. Nous avons ensuite discriminé en laboratoire les paramètres clés de cette réactivité.

Nous montrons que la neige est à la fois puits et source de Hg° atmosphérique. Sous faible irradiation, Hg° est consommé par son oxydation par des espèces radicalaires. Au printemps par contre, Hg° est produit par des réactions photochimiques. Enfin, à la fonte plus de 85% du Hg présent dans la neige est transféré vers les eaux de fonte, ce qui nous fait craindre une contamination éventuelle des écosystèmes environnants.

Abstract

Mercury (Hg) is a globally dispersed compound. In the atmosphere, it can be deposited onto snowpacks, which constitute a temporary reservoir of this toxic compound.

We do not know what is the role of these reservoirs in the global cycle of Hg. We thus developed a new tool dedicated to the measurements of Hg° concentrations in the air of snowpacks. We investigated Hg° reactivity at the polar sunrise, during springtime and during the snowmelt in Greenland and in Canada. We then discriminated the main factors governing Hg reactivity in the snow.

Here we show that snowpacks are both a sink and a source of atmospheric Hg°. Hg° can be oxidised by radicals and be accumulated in the snow during low irradiation periods. During springtime, Hg° can be produced by photochemical reactions. During the snowmelt, more than 85% of Hg present in the snow is discharged into snowmelt waters leading to a potential contamination of the surrounding ecosystems.

Table des matières

LISTE DES TABLEAUX ET DES FIGURES *17*

GLOSSAIRE *21*

INTRODUCTION *23*

CHAPITRE I *29*

INTRODUCTION AU CYCLE DU MERCURE DANS L'ENVIRONNEMENT

I.1 Historique **29**

I.2 Propriétés physiques et chimiques du mercure **30**

I.3 Le cycle du mercure dans l'environnement **32**

I.3.1 Les sources de mercure 33

I.3.1.a Les sources naturelles *33*

I.3.1.b Les sources anthropiques *34*

I.3.1.c Intensité des perturbations anthropiques *36*

I.3.2 Concentrations en mercure dans divers compartiments de notre environnement 36

I.3.3 Cycle global du mercure dans l'environnement 38

I.3.3.a Cycle atmosphérique *38*

I.3.3.b Cycle dans les milieux aqueux, les sols et les sédiments *39*

I.3.3.c Cycle dans la cryosphère *41*

CHAPITRE II *43*

PROCESSUS DE DÉPÔTS, DE TRANSFERT ET RÉACTIVITÉ DU MERCURE DANS UN MANTEAU NEIGEUX. ETAT ET LIMITES DE NOS CONNAISSANCES.

II.1 Dynamique du mercure dans l'atmosphère et mécanismes de dépôts dans les manteaux neigeux **44**

II.1.1 Les espèces mercurielles présentes dans l'atmosphère 44

II.1.2 La réactivité atmosphérique du mercure 44

II.1.2.a Les équilibres entre phases *45*

II.1.2.b Les réactions en phase gazeuse *46*

II.1.2.c Les réactions en phase aqueuse *47*

II.1.3 Dépôt du mercure atmosphérique 49

II.1.3.a Les dépôts humides *49*

II.1.3.b Les dépôts secs *50*

II.1.4 Le dépôt accéléré du mercure atmosphérique au lever du soleil polaire lors des « Mercury Depletion Events » 51

II.2 Dynamique du mercure dans un manteau neigeux et ses interactions avec l'atmosphère, la glace et les autres milieux **54**

II.2.1 L'importance du manteau neigeux pour la chimie atmosphérique 54

II.2.2 Processus physico-chimiques impliquant le mercure dans un manteau neigeux 55

II.2.2.a La réactivité chimique *55*

II.2.2.b Processus physiques à l'intérieur du manteau neigeux *56*

II.2.3 Les interactions entre l'atmosphère et le manteau neigeux 56

II.2.4 Les interactions entre la neige et la glace ou comment relier les concentrations en mercure dans la glace aux niveaux atmosphériques 57

II.2.5 Les interactions entre la neige et les autres milieux à la fonte de ce réservoir 58

II.3 Positionnement de notre étude dans le cadre des connaissances actuelles et des lacunes soulevées précédemment **59**

CHAPITRE III *61*

MÉTHODES D'ANALYSE DU MERCURE EN PHASE GAZEUSE ET AQUEUSE. DÉVELOPPEMENT ANALYTIQUE ET APPLICATIONS AUX MESURES DANS UN MANTEAU NEIGEUX.

III.1 Détermination des espèces du mercure dans l'atmosphère 62

III.1.1 Définition des différentes fractions gazeuses mesurables 62

III.1.2 Mesure du TGM par spectrophotométrie d'absorption atomique vapeur froide (CVAAS). Principe de l'analyseur Gardis. 63

III.1.2.a Principe analytique du Gardis 63

III.1.2.b Applications et exemples d'utilisation du Gardis 64

III.1.3 Mesure du TGM par spectrophotométrie de fluorescence atomique vapeur froide (CVAFS). Principe de l'analyseur Tekran. 64

III.2 Détermination des espèces du mercure dans un manteau neigeux 65

III.2.1 Définition des différentes fractions du mercure mesurées en phase aqueuse 65

III.2.2 La mesure de la spéciation du mercure (Hg_R, Hg_T et $MeHg^+$) en phase aqueuse. Applications à la neige. 66

III.2.2.a Collecte et traitement des échantillons de neige 66

III.2.2.b Principales méthodes analytiques 67

III.2.3 La mesure du mercure élémentaire gazeux présent dans l'air interstitiel du manteau neigeux 69

III.2.3.a Présentation de l'article 1 69

III.2.3.b Article 1 : First investigation of an original device dedicated to the determination of gaseous mercury in interstitial air in snow 71

CHAPITRE IV *79*

DYNAMIQUE DU MERCURE DANS UN MANTEAU NEIGEUX SAISONNIER DE HAUTE LATITUDE À LA FIN DE LA NUIT POLAIRE. CAS DE STATION NORD (GROENLAND, 81°N) DU 25 FÉVRIER AU 15 MARS 2002.

IV.1 Introduction **79**

IV.2 Consommation du mercure et hypothèses de réactivité dans un manteau neigeux saisonnier après le lever du soleil polaire **80**

IV.2.1 Présentation de l'article 2 80

IV.2.2 Article 2 : Mercury distribution in the snowpack at Station Nord, Greenland shortly after polar sunrise: observation of a permanent Mercury Depletion Event in the air of snow 83

IV.3 Dynamique du mercure dans un manteau neigeux faiblement irradié. Emergence de périodes de production de Hg°. **107**

IV.3.1 Présentation de l'article 3 107

IV.3.2 Article 3 : Night-time Production of Elemental Gaseous Mercury in Interstitial Air of Snow at Station Nord, Greenland. 109

IV.4 Conclusions **125**

CHAPITRE V *127*

DYNAMIQUE DU MERCURE DANS UN MANTEAU NEIGEUX DE MOYENNE LATITUDE AU PRINTEMPS. CAS DES ALPES ET DE KUUJJUARAPIK/WHAPMAGOOSTUI (CANADA, 55°N) DU 8 AU 11 AVRIL 2002.

V.1 Introduction **127**

V.2 Spéciation du mercure dans des échantillons des neiges alpines. Premières hypothèses sur la production de mercure élémentaire par des réactions photochimiques dans la neige **128**

V.2.1 Présentation de l'article 4 128

V.2.2 Article 4 : Mercury Speciation in the French seasonal snow cover 129

V.3 Cycles de production de mercure gazeux dans un manteau neigeux de moyenne latitude à Kuujjuarapik/Whapmagoostui (55°N, Canada) au printemps **139**

V.3.1 Présentation de l'article 5 139

V.3.2 Article 5 : Diurnal cycles of gaseous mercury within the snowpack at Kuujjuarapik/Whapmagoostui, Québec, Canada 141

V.4 Conclusions **151**

CHAPITRE VI *153*

DEVENIR DU MERCURE PRÉSENT DANS UN MANTEAU NEIGEUX PENDANT DES ÉPISODES DE FONTE. ETUDE DES TRANSFERTS VERS L'ATMOSPHÈRE ET LES EAUX DE FONTE À KUUJJUARAPIK/WHAPMAGOOSTUI (CANADA)

VI.1 Introduction **153**

VI.2 Présentation de l'article 6 **154**

VI.3 Article 6 The fate of mercury species in a subarctic snowpack during snowmelt **156**

VI.4 Conclusions **161**

CHAPITRE VII *163*

ETUDE EN LABORATOIRE ET EN CONDITIONS CONTRÔLÉES DU COUPLE ATMOSPHÈRE - MANTEAU NEIGEUX. DISCRIMINATION DES PARAMÈTRES GOUVERNANT LA PRODUCTION DE MERCURE GAZEUX DANS LA NEIGE.

VII.1 Introduction **163**

VII.2 Description du dispositif expérimental **164**

VII.2.1 Description du LFMS (Laboratory Flux Measurement System) 164

VII.2.1.a Caractéristiques de l'enceinte de mesure *164*

VII.2.1.b Maintien et contrôle de la température *165*

VII.2.1.c Caractéristiques de la source d'irradiation *166*

VII.2.1.d Dispositif analytique *167*

VII.2.2 Calcul des flux de mercure dans la chambre 167

VII.2.3 Préparation et caractéristiques de la surface neigeuse 168

VII.2.3.a Comment recréer un manteau neigeux ? *168*

VII.2.3.b Origine des échantillons de neige *169*

VII.2.4 Déroulement des expériences 169

VII.3 Résultats et discussions **170**

VII.3.1 Mise en évidence de réactions photochimiques à l'origine de la production de mercure gazeux par un manteau neigeux 170

VII.3.1.a L'irradiation du manteau neigeux, moteur de la production de Hg° *170*

VII.3.1.b Influence de la température de la neige dans la production de Hg° *172*

VII.3.2 Etude des caractéristiques des réactions photochimiques à l'origine de la production de mercure gazeux par un manteau neigeux 173

VII.3.2.a Influence de l'intensité et des longueurs d'onde d'irradiation *174*

VII.3.2.b Influence de la composition chimique de la neige *177*

VII.3.2.c Vitesse de production de mercure gazeux par le manteau neigeux irradié *181*

VII.3.2.d La production de mercure gazeux dans l'obscurité *182*

VII.3.2.e Localisation des réactions *184*

VII.4 Conclusions **186**

CONCLUSIONS ET PERSPECTIVES *189*

BIBLIOGRAPHIE *195*

ANNEXES *211*

Annexe A Article : Mercury as a global pollutant, 2002 211

Annexe B Suivi continu des concentrations en mercure gazeux atmosphérique en milieu urbain à Grenoble (avril-mai 2001) 231

Annexe C Article : Influence of anthropogenic sources on Total Gaseous Mercury variability in Grenoble suburban air (France), 2002 235

Annexe D Les campagnes 2002-2003 en Arctique et le programme CHIMERPOL (n°399) – Institut Polaire Français Paul-Émile Victor (IPEV) 249

Liste des figures et des tableaux

CHAPITRE I

Figure I.1 *Principales voies de transformations chimiques et biologiques du mercure* *31*

Figure I.2 *Distribution spatiale des flux d'émissions naturelles de mercure en Europe* *33*

Figure I.3 *Distribution spatiale des flux d'émissions anthropiques de mercure en Europe* *35*

Figure I.4 *Cycle global simplifié du mercure dans l'environnement* *38*

Tableau I.1 *Illustration des propriétés physico-chimiques du mercure* *32*

Tableau I.2 *Concentrations en mercure dans différents milieux* *37*

CHAPITRE II

Figure II.1 *Illustration d'un Mercury Depletion Event au Canada (55°N) en avril 2000* *52*

Figure II.2 *Concentrations atmosphériques de $BrO^{\cdot}$ (GOME) pour le précédent MDE* *53*

Tableau II.1 *Principales réactions d'oxydation du mercure en phase gazeuse* *47*

Tableau II.2 *Principales réactions d'oxydoréductions du mercure en phase aqueuse* *48*

CHAPITRE III

Figure III.1 *Schéma de la ligne analytique de l'analyseur de mercure gazeux Gardis* *63*

Figure III.2 *Schéma analytique de détermination du mercure réactif et total en solution* *66*

ARTICLE 1

Figure 1 *Description of the sampling probe of the GAMAS* *73*

Figure 2 *Location of Station Nord in northern Greenland* *73*

Figure 3 *Experimental site and surroundings* *74*

Figure 4 *Map of the sampling area* *74*

Figure 5 *Vertical profiles of snow temperature in Station Nord* *75*

Figure 6 *Vertical profiles of gaseous mercury concentration in the air of snow* *76*

Table 1 *Hg° concentration in interstitial air in the snow at different depths* *76*

CHAPITRE IV

Figure IV.1 *Location of Station Nord (81°N)* *87*

Figure IV.2 *Solar zenith angle in Station Nord from February 25 to March 5, 2002* *88*

Figure IV.3 *Density profile and stratigraphy of the snow on Feb 25 and March 5, 2002* *88*

Figure IV.4 *Temperature evolution in the snowpack* *89*

Figure IV.5 *Hg° concentrations in the interstitial air of snow for different depths* *91*

Figure IV.6 *Relation between ln [P(Hg°)] in the interstitial air of snow and 1/T* *95*

Figure IV.7 *Relation between Hg° concentrations in the snow air and temperature* *96*

Tableau IV.1 *Hg speciation in snow from Station Nord on February 25 and March 5* *92*

Tableau IV.2 *Calculated lifetimes of Hg° in the interstitial air of snow* *99*

Figure IV.8 *Ozone variations in Station Nord* *111*

Figure IV.9 *Meteorological data, atmospheric Hg° and Hg° concentration in the interstitial air of snow at 20 cm depth from March 5th to March 9th, 2002* *114*

Figure IV.10 *Meteorological data, atmospheric Hg° and Hg° concentration in the interstitial air of snow at 40 cm depth from March 9^{h} to March 13^{h}, 2002* *115*

CHAPITRE V

ARTICLE 4

Figure 1 *Localisation of French Alps* *132*

Figure 2 *Localisation of the sampling sites* *133*

Figure 3 *Hg calibration curve* *134*

Figure 4 *Concentrations of different mercury complexes as a function of pH* *136*

Table 1 *Description of the sampling sites* *131*

Table 2 *Reactive and total mercury in snow samples* *134*

Table 3 *Anion concentrations in snow samples* *135*

Table 4 *Hg(II) complexes equilibrium in aqueous phase* *135*

ARTICLE 5

Figure 1 *Location of Kuujjuarapik/Whapmagoostui in Canada* *143*

Figure 2 *Meteorological data (a) and snow temperatures (b) on April 8-11, 2002* *144*

Figure 3 *Hg° concentrations in the snowpack interstitial air on April 8-11, 2002* *145*

Figure 4 *Vertical profiles of Hg° concentration in the interstitial air of snow in Canada and in Greenland* *147*

Figure 5 *Conceptual diagram of Hg° production in a sunlight-irradiated snowpack* *148*

CHAPITRE VI

ARTICLE 6

Figure 1 *Time series of radiation, snow temperatures and Hg° concentrations in the air of snow on April 11-13, 2002* *158*

Figure 2 *Concentrations of mercury species in surface snow and in snow pits* *159*

CHAPITRE VII

Figure VII.2 *Distributions spectrales obtenues avec la lampe à xénon* *166*

Figure VII.3 *Flux de mercure gazeux et irradiation de la neige* *171*

Figure VII.4 *Flux de mercure gazeux et influence de la température de la neige* *172*

Figure VII.5 *Flux de mercure gazeux et influence de la longueur d'onde d'irradiation* *174*

Figure VII.6 *Flux de mercure gazeux et influence de l'intensité d'irradiation* *175*

Figure VII.7 *Rendements quantiques de photolyse de HCHO* *177*

Figure VII.8 *Flux de mercure gazeux et réactions dans l'obscurité* *178*

Figure VII.9 *Flux de mercure gazeux et réactions de surface* *180*

Glossaire

AMAP	Arctic Monitoring and Assessment Programme
ASCOPARG	Association pour le Contrôle et la Préservation de l'Air dans la Région Grenobloise
CAMNET	Réseau canadien de mesure du mercure atmosphérique
CHIMERPOL	Chimie du Mercure en zone Polaire
CITEPA	Centre Interprofessionnel Technique d'Etude de la Pollution Atmosphérique
CNR	Consiglio Nazionale delle Ricerche
CVAAS	Cold Vapor Atomic Absorption Spectrophotometry
CVAFS	Cold Vapor Atomic Fluorescence Spectrophotometry
DGM	Dissolved Gaseous Mercury
DMHg	Diméthylmercure
EMEP	Cooperative Programme for Monitoring and Evaluation of the Long-Range Transmission of Air Pollutants in Europe
FEP	Fluorinated ethylene propylene
FIMS	Flow Injection Mercury System
GAMAS	Gaseous Mercury in interstitial Air in Snow
GKSS	Gesellschaft für Kernenergieverwertung in Schiffbau und Schifffahrt
GMT	Greenwich Meridian Time
GOME	Global Ozone Monitoring Experiment
Hg_R	Mercure réactif
Hg_T	Mercure total
ICP-TOF-MS	Inductively Coupled Plasma Time-of-Flight Mass Spectrometry
IGM	Interstitial Gaseous Mercury
IPEV	Institut Polaire Français Paul-Émile Victor
LDPE	Polyéthylène basse densité
LFMS	Laboratory Flux Measurement System
LGGE	Laboratoire de Glaciologie et Géophysique de l'Environnement
MCGC	MultiCapillary Gas Chromatography
MDE	Mercury Depletion Event
MMHg	Monométhylmercure
NILU	Norsk Institutt for Luftforskning

PE	Polyéthylène
PTFE	Polytétrafluoroéthylène
PTI	Purge and Trap Injection
RGM	Reactive Gaseous Mercury
TGM	Total Gaseous Mercury
TPM	Total Particulate Mercury
USEPA	United States Environmental Protection Agency
UTC	Coordinated Universal Time
UV	Rayonnements ultraviolets
UV_A	Ultraviolets (320-400 nm) proches du rayonnement visible
UV_B	Ultraviolets plus énergétiques (280-320 nm)
WHO	World Health Organization (Organisation Mondiale de la Santé)

Introduction

En raison des besoins sans cesse croissants exigés par les développements industriels et technologiques de ces deux derniers siècles, nous avons abondamment puisé dans les ressources de la Terre. Nous en avons extrait les éléments nécessaires sans nous imaginer que nous allions irrémédiablement perturber leurs cycles biogéochimiques naturels. Le mercure a contribué, comme d'autres métaux, aux progrès qui ont fait de notre civilisation ce qu'elle est. Mais nos activités ont répandu de grandes quantités de ce métal dans l'atmosphère, les eaux et les écosystèmes. Bien sûr, le mercure est également émis par de nombreuses sources naturelles (volcanisme, volatilisation des sols et des océans), mais l'Homme a bouleversé, sur une échelle de temps réduite, le cycle naturel du mercure par les combustions de carburants fossiles, l'extraction intensive des minerais et la production de déchets.

Les conséquences de notre intervention sont importantes sur l'environnement, car si le mercure est un composé d'une grande utilité, c'est aussi un toxique puissant. Ses propriétés physico-chimiques favorisent de plus sa dispersion globale et son intégration aux écosystèmes. En effet, dans l'atmosphère, majoritairement présent sous forme élémentaire gazeuse, il est dispersé sur une grande échelle. Sous forme divalente – en milieu aqueux par exemple – il est facilement assimilé par les organismes vivants, et accumulé sous des formes organiques très toxiques. Ces espèces ont la faculté de se bioconcentrer dans les chaînes alimentaires aquatiques. Ainsi partant de quelques ng/l de mercure dans l'eau, on pourra mesurer des concentrations 1 million de fois plus élevées dans les poissons. Il a fallu cependant attendre plusieurs décennies et de nombreuses victimes en 1956 à Minamata, au Japon (Osame et Takizawa, 2001), ou en 1970 en Irak (Bakir *et al.*, 1973), pour que l'on se rende compte du danger potentiel de ce polluant pour l'Homme et les êtres vivants. Aujourd'hui encore, les empoisonnements au mercure sont toujours une réalité chez les populations travaillant ou vivant à proximité de mines d'or (en Asie du Sud-Est, en Amazonie, etc.).

C'est pourquoi, certaines organisations gouvernementales portent une attention toute particulière à ce polluant. L'organisation mondiale de la santé (OMS) est notamment à l'origine de critères sur la qualité de l'eau et sur les produits de consommation. Au niveau

national, des agences environnementales comme l'agence américaine (USEPA) ou canadienne (Environment Canada) sont impliquées dans de vastes programmes de surveillance et de contrôle du mercure. Des réseaux de mesures et de surveillance de ce polluant ont été mis en place un peu partout dans le monde, comme le réseau européen EMEP ou le réseau canadien CAMNET. En France, le mercure n'est pourtant pas un polluant atmosphérique réglementé au même titre que l'ozone, les oxydes d'azote, etc. S'il existe depuis quelques années déjà, une évaluation des rejets anthropiques de mercure en France (CITEPA, 2002), les institutions françaises n'ont pris que récemment conscience du problème soulevé par ce composé toxique (Miquel, 2001).

L'organisation de conférences internationales pluridisciplinaires sur le mercure montre également l'intérêt que suscite ce polluant dans la communauté scientifique mondiale. La 6e conférence internationale « Mercury as a Global Pollutant », qui s'est déroulée en octobre 2001 à Minamata au Japon, a souligné les efforts importants de recherche accomplis sur ce composé dans des disciplines scientifiques variées allant de la biologie jusqu'à la chimie atmosphérique. Ainsi, ces dernières années, les recherches et nos connaissances sur la réactivité du mercure atmosphérique ont fait un bond considérable, grâce au développement notamment de méthodes analytiques fiables permettant une mesure en continu de cet élément-trace.

Cependant en raison de sa complexité, notre connaissance du cycle biogéochimique du mercure n'est que superficielle. Le mercure atmosphérique interagit en effet avec tous les compartiments de notre environnement (sols, océans, organismes vivants) dans lesquels il subit des conversions physiques et chimiques multiples. Ainsi, ses processus d'échanges et sa réactivité à certaines interfaces en relation étroite avec l'atmosphère – les manteaux neigeux par exemple – sont particulièrement mal connus. La neige et plus globalement la cryosphère sont des réservoirs tampons du mercure atmosphérique émis par les activités humaines ou naturelles. Si ces réservoirs contiennent une grande partie des réserves d'eau douce de notre planète, ils sont également un élément transitoire, stockant de manière temporaire le mercure atmosphérique déposé sur leurs surfaces. Par ailleurs, des phénomènes récemment mis en évidence dans les régions polaires au printemps aggravent considérablement les dépôts de mercure vers les surfaces neigeuses. Des pluies de mercure ou « Mercury Depletion Events » (MDE) concentrent le mercure dans la neige de façon inquiétante. En raison de la rapidité des phénomènes observés et de leurs conséquences sur les surfaces neigeuses, ce cycle spécifique

aux régions polaires est amené à jouer un rôle plus important au sein du cycle global du mercure.

Après son dépôt sur les surfaces neigeuses en régions polaires ou sous nos latitudes, nous ignorons ce que va devenir le mercure. Différentes voies de transfert sont à considérer sans que l'on sache, à l'heure actuelle, laquelle sera privilégiée et sur quelle échelle de temps se feront les transferts. Par le biais d'une conversion chimique, le mercure pourrait regagner le réservoir atmosphérique ce qui impliquerait l'existence de réactions propres au manteau neigeux. Mais il pourrait demeurer inactif dans la neige et selon le cas, être transféré vers les écosystèmes à la fonte des neiges, ou être stocké pour un temps plus long dans les glaces. S'il est avéré, le transfert vers les eaux de fonte du mercure présent dans la neige soulève un enjeu environnemental de taille dans les régions où les neiges sont enrichies en mercure. Des réponses et des certitudes ne seront apportées que lorsque nous connaîtrons les mécanismes de réactivité impliquant le mercure dans un manteau neigeux.

Nous avons donc voulu examiner quels étaient les processus d'échanges en mercure existant entre l'atmosphère et le manteau neigeux, en nous focalisant tout particulièrement sur la réactivité du mercure et de sa spéciation dans la neige et sur son rôle au sein du cycle global. L'objectif premier était de comprendre ce que devenait le mercure une fois déposé dans la neige et si le manteau neigeux agissait comme une source ou un puits de mercure. Dans un second temps, cette étude devait donner des informations préliminaires sur la fonction de transfert du mercure depuis l'atmosphère jusque dans les glaces. Cette fonction de transfert est en effet indispensable pour relier les concentrations en mercure dans les carottes de glace à la composition passée de l'atmosphère au moment de la chute de neige.

Nous avons réalisé au cours de ce travail une approche inédite de la réactivité du mercure par l'étude en temps réel et *in situ* de la composante gazeuse du mercure dans l'air de la neige. Nous avons organisé ce travail autour de plusieurs expériences de terrain à des latitudes et des périodes variées de l'année, afin de bénéficier de conditions d'irradiation solaire et d'enneigement bien spécifiques. Ainsi, nous avons d'abord entrepris des expériences sur des manteaux neigeux au lever de soleil polaire, puis aux moyennes latitudes et au printemps alors que l'irradiation solaire était plus forte, et enfin au moment d'épisodes de fonte de la neige.

Afin de compléter ce panel d'expériences, nous avons ensuite désiré décrire de manière plus précise les phénomènes observés lors des travaux sur le terrain. Nous avons donc réalisé

des expériences en laboratoire et en conditions contrôlées sur un système neige-atmosphère recréé dans une chambre de simulation. C'était un moyen de discriminer quels étaient les paramètres clés impliqués dans la réactivité du mercure dans la neige et aussi l'opportunité de vérifier les observations et hypothèses faites sur le terrain.

Nous avons choisi d'exposer nos travaux sous la forme d'une thèse comprenant six publications. Pour valoriser rapidement les travaux de recherches et communiquer également ces résultats à nos collaborateurs étrangers, nous avons en effet souhaité publier des articles dans des revues scientifiques internationales. Pour faciliter la compréhension du manuscrit, chaque article est précédé d'une présentation en français décrivant les manipulations et les expériences réalisées ainsi que les principaux résultats obtenus. Les articles présents dans cette thèse sont les suivants :

Article 1 : ***Dommergue A., Ferrari C.P., Boutron C.F., 2003***. First investigation of an original device dedicated to the determination of gaseous mercury in interstitial air in snow. *Analytical and Bioanalytical Chemistry 375*, 106-111.

Article 2 : ***Ferrari C.P., Dommergue A., Boutron C.F.*** Mercury distribution in the snowpack at Station Nord, Greenland shortly after polar sunrise : observation of a permanent Mercury Depletion Event in the air of snow. *Submitted to Journal of Geophysical Research*, June 2003.

Article 3 : ***Ferrari C.P., Dommergue A., Boutron C.F., Skov H., Goodsite M., Jensen B.*** Night time production of elemental gaseous mercury in interstitial air of snow at Station Nord, Greenland. *Submitted to Atmospheric Environment*, July 2003.

Article 4 : ***Ferrari C.P., Dommergue A., Veysseyre A., Planchon F.A.M., Boutron C.F., 2002.*** Mercury speciation in the French seasonal snow cover. *The Science of the Total Environment 287*, 61-69.

Article 5 : ***Dommergue A., Ferrari C.P., Poissant L., Gauchard P.-A., Boutron C.F., 2003.*** Diurnal cycles of gaseous mercury within the snowpack at Kuujjuarapik/Whapmagoostui, Québec, Canada. *Environmental Science and Technology 37*, 10.1021/es026242b.

Article 6 : ***Dommergue A., Ferrari C.P., Gauchard P.-A., Boutron C.F., Poissant L., Pilote M., Adams F., Jitaru P., 2003.*** The fate of mercury species in a sub-arctic snowpack during the snowmelt. *Geophysical Research Letters 30(12)*, 1621, 1610.1029 /2003GL017308.

Ce manuscrit s'organise autour de ces six articles en sept chapitres. Nous proposons de débuter par une description générale du cycle du mercure dans l'environnement pour ensuite, dans un deuxième chapitre, dresser un état de nos connaissances sur les processus de dépôts, de transferts et de réactivité du mercure dans un manteau neigeux. Ce chapitre montre les limites de nos connaissances et les points que nous nous proposons d'aborder par la suite.

Le chapitre III présente les outils analytiques utilisés au cours de cette étude et plus particulièrement le GAMAS, un nouvel instrument développé au sein du laboratoire et permettant des mesures directes du mercure présent dans l'air des manteaux neigeux. L'article 1 décrit en détail le principe de cet instrument, ses caractéristiques et ses premiers tests.

Le chapitre IV est consacré à l'étude de la dynamique du mercure dans un manteau saisonnier de haute latitude à Station Nord (Groenland) à la fin de l'hiver polaire. Dans cette partie, l'article 2 présente les observations et les phénomènes à l'origine de la consommation de mercure, et l'article 3 dévoile l'émergence de courtes périodes de production de mercure dans ces neiges polaires.

Ensuite, le chapitre V examine la dynamique du mercure dans des manteaux neigeux de moyennes latitudes au printemps. A partir de l'analyse d'échantillons de neiges alpines, nous formulons dans l'article 4 les premières hypothèses sur la production de mercure dans des neiges printanières. L'article 5 présente l'étude *in situ* des cycles journaliers de production de mercure et les mécanismes conduisant à cette production dans le manteau neigeux de Kuujjuarapik/Whapmagoostui (Canada) au printemps.

Et pour conclure sur les expériences de terrain, nous nous intéressons dans le chapitre VI et l'article 6 au devenir du mercure et à sa réactivité pendant des épisodes de fonte du manteau neigeux. Nous y évaluons notamment l'importance des transferts respectifs en mercure depuis la neige vers l'atmosphère et les eaux de fonte.

Enfin, nous développons dans le chapitre VII les travaux réalisés en chambre à flux de laboratoire portant sur un système atmosphère-neige en conditions contrôlées. Grâce à ces expériences, nous tentons de discriminer les paramètres essentiels à la production de mercure dans un manteau neigeux.

Chapitre I Introduction au cycle du mercure dans l'environnement

Ce premier chapitre présente la problématique générale du mercure dans l'environnement et plus précisément son cycle biogéochimique. Cette partie introductive s'appuie sur l'article « Mercury as a global pollutant », ***Poissant L., Dommergue A., Ferrari C.P., 2002***, *In « From the Impact of Human Activities on our Climate and Environment to the Mysteries of Titan »*, ERCA Volume 5, EDP Sciences, p.143-160. Ce chapitre proposé en annexe A offre une revue des différents cycles du mercure dans l'atmosphère, les milieux aqueux, la neige et les sédiments.

I.1 Historique

Le mercure est un métal connu depuis des temps anciens. Utilisé par les Chinois et les Tibétains à des fins thérapeutiques, on retrouve du mercure dans des tombes égyptiennes vieilles de 3500 ans. Le mot « mercure » provient du dieu romain Mercure (Hermès dans la civilisation grecque), messager des dieux et dieu du commerce. Son symbole Hg réfère au latin *hydrargyrum* signifiant argent liquide. Connu par ailleurs sous la dénomination de vif-argent, cette appellation, aujourd'hui désuète dans la langue française, existe encore dans de nombreuses langues (Quecksilber en allemand, Kvicksilver en suédois, etc.). Ses appellations diverses illustrent parfaitement bien les caractéristiques physiques et chimiques de ce métal : sa volatilité, son caractère impalpable.

Les propriétés spécifiques de cet élément naturel mais aussi les pouvoirs qu'on a pu lui attribuer au cours des siècles confèrent au mercure des applications aussi nombreuses que variées dans les domaines de la métallurgie, la médecine (comme antiseptique par exemple), les cosmétiques ou encore l'alchimie. Il possède par ailleurs la propriété étonnante de s'amalgamer avec certains métaux précieux comme l'or et l'argent. Cette faculté lui accorde une place de choix dans la bijouterie et dans la prospection de l'or.

Cependant si le mercure se rappelle à notre mémoire, ce n'est peut-être pas en raison des ses propriétés diverses, mais au travers de sa toxicité et des empoisonnements qu'il a pu

provoquer. Au XVIe siècle, un empoisonnement de masse avait déjà été signalé dans les mines de mercure d'Almadén en Espagne (Menéndez Navarro, 1996). Plus récemment, nous avons réellement pris conscience du potentiel létal du mercure et de ses composés organiques au Japon (Osame et Takizawa, 2001) et en Irak (Bakir *et al.*, 1973). En 1956, on diagnostique dans le village japonais de Minamata une pathologie jusqu'alors inconnue. Appelée plus tard « maladie de Minamata », elle résultait d'une intoxication massive au méthylmercure causée par l'ingestion de poissons et de fruits de mer. Ces produits pêchés dans la baie s'avéraient contaminés par les rejets en mercure d'une usine voisine utilisant ce composé pour la production d'acétaldéhyde. Outre les nombreuses victimes de cette maladie, la contamination et ses effets à plus long terme ont affecté plusieurs milliers de personnes. Le méthylmercure pouvant être transmis par la mère au fœtus, la maladie de Minamata continue de sévir de nos jours.

Aujourd'hui, l'usage du mercure et son extraction déclinent, mais la problématique reste d'actualité au Canada, où la consommation de certains poissons est régulée en raison de leurs concentrations en méthylmercure (*e.g.* Wood et Trip, 2001) et au Japon, où certains mammifères marins présentent des teneurs en mercure les rendant impropres à la consommation (Endo *et al.*, 2003).

Utilisé depuis toujours, le mercure est un élément important dans l'histoire de notre civilisation. Nous allons voir que ses nombreuses applications ainsi que sa toxicité sont les conséquences directes des caractéristiques physico-chimiques de cet élément.

I.2 Propriétés physiques et chimiques du mercure

L'atome de mercure (Hg) de numéro atomique 80 (masse atomique 200,59 g/mol) est un élément de transition du groupe IIB (colonne 12) situé sous le zinc et le cadmium dans la classification périodique des éléments. Sous sa forme pure, le mercure est un métal gris-blanc dense (13,58 g/cm^3). Il compte sept isotopes stables et quatre instables. Il est le seul métal liquide à pression et température ambiantes. Sa forte tension de vapeur (14 mg/m^3 à 20°C) excède largement les concentrations moyennes de vapeurs de mercure tolérées dans l'air lors d'une exposition occasionnelle (0,05 mg/m^3) ou permanente (0,015 mg/m^3) de l'Homme à ce polluant (WHO, 1976).

Le mercure possède également d'autres propriétés uniques : une forte tension superficielle – le mercure ne « mouille » pas le verre –, une faible résistance électrique, un coefficient de dilatation élevé et la capacité de se combiner avec les métaux dits nobles (or, argent, platine et palladium) pour former des amalgames. Ces caractéristiques en font un composé largement utilisé pour des applications industrielles, technologiques et médicales.

Dans les sols, le mercure est souvent associé au soufre pour former le cinabre HgS qui constitue l'espèce mercurielle la plus abondante dans la croûte terrestre (60 ng/g ; Wedepohl, 1995).

$$Hg^{\circ} \underset{\text{Réduction}}{\overset{\text{Oxydation}}{\rightleftarrows}} Hg^{2+} \text{ ou } Hg_2^{2+} \underset{\text{Déméthylation}}{\overset{\text{Méthylation}}{\rightleftarrows}} CH_3Hg^{+} \text{ ou } (CH_3)_2Hg$$

Figure I.1 *Principales voies de transformations chimiques et biologiques du mercure dans l'environnement (d'après Poissant et al., 2002).*

De configuration électronique $[Xe]4f^{14}5d^{10}6s^2$, le mercure existe sous les trois valences 0, +1 et +2. La forme élémentaire gazeuse (Hg°) est l'espèce prépondérante dans l'atmosphère. Les dérivés mercureux (Hg_2^{2+}) et mercuriques (Hg^{2+}) forment des complexes inorganiques et organiques avec les autres éléments. On les trouve dans les sols, les milieux aqueux (eaux douces, océans, neige), etc. Des réactions d'oxydoréductions sont à l'origine des conversions entre les espèces inorganiques de degrés d'oxydation 0, 1 et 2. En outre, des processus biologiques sont susceptibles de transformer les composés inorganiques en dérivés organiques, qui sont caractérisés par la présence d'une liaison covalente carbone-mercure. Ces conversions entre espèces sont schématisées sur la figure I.1.

Les propriétés et la réactivité chimique du mercure dépendent fortement de l'état d'oxydation dans lequel il se trouve. Par exemple, le mercure élémentaire sera relativement peu soluble dans l'eau par rapport à une espèce divalente comme $HgCl_2$ qui le sera beaucoup plus (*cf.* tableau I.1). Hg° sera également très volatil alors que HgO sera solide à température et pression ambiantes. Outre ses constantes de solubilité dans l'eau et de pression de vapeur saturante, on trouvera une compilation de données physico-chimiques des espèces mercurielles inorganiques et organiques dans le tableau I.1.

	Hg°	$HgCl_2$	HgO	HgS	CH_3HgCl	$(CH_3)_2Hg$
Température de fusion (°C)	-39	277	Décomp.à +500°C	584 (sublim.)	167 (sublim.)	-
Point d'ébullition (°C) sous 1 atm	357	303	-	-	-	96
Pression de vapeur saturante (Pa)	0,180 à 20°C	0,899 à 20°C	$9{,}20.10^{-12}$ à 25°C	-	1,76 à 25°C	8300 à 25°C
Solubilité dans l'eau ($g.l^{-1}$)	$49{,}4.10^{-6}$ à 20°C	66 à 20°C	$5{,}3.10^{-2}$ à 25°C	$\sim 2.10^{-24}$ à 25°C	~5-6 à 25°C	2,95 à 24°C
Constante de Henry ($Pa.m^3/mol$)	0,32 à 25°C	$3{,}69.10^{-5}$ à 20°C	$3{,}76.10^{-11}$ à 25°C	-	$1{,}6.10^{-5}$ à 15°C	0,31 à 25°C
Coeff. de partage octanol/eau*	4,2	0,5	-	-	2,5	180

*En considérant que l'octanol reproduit bien le comportement de la masse lipidique animale, ce coefficient donne une idée de la lipophilie des substances considérées. A des indices élevés (ex : $(CH_3)_2Hg$), le composé, très lipophile, franchira facilement les barrières hémato-encéphaliques et le placenta. Avec un indice supérieur à 5, on considérera que le composé pourra se bioaccumuler dans les organismes vivants grâce à ces propriétés lipophiles.

Tableau I.1 *Illustration des propriétés physico-chimiques pour une sélection de composés inorganiques et organiques du mercure (d'après Schroeder et al., 1991; Schroeder et Munthe, 1998).*

I.3 Le cycle du mercure dans l'environnement

L'omniprésence du mercure dans notre environnement est une conséquence directe de ces caractéristiques physico-chimiques précédemment citées. Converti ou échangé, c'est un composé très mobile dans les différents compartiments (air, eau, faune et flore, etc.) de la planète. Il en résulte un cycle biogéochimique très complexe, en évolution perpétuelle, que nous allons essayer de décrire. Examinons d'abord quelles sont les origines du mercure au sein de ce cycle, c'est-à-dire ses sources naturelles mais aussi les apports supplémentaires générés par les activités humaines.

I.3.1 Les sources de mercure

I.3.1.a Les sources naturelles

Les sources naturelles produisent essentiellement le mercure sous forme élémentaire gazeuse (Lindberg et Stratton, 1998). Le mercure est émis par la volatilisation depuis les sols, les océans, les étendues d'eau douce et par les activités volcaniques et géothermales (Nriagu, 1989). Il est cependant difficile de parler de sources naturelles lorsque l'on se réfère à la volatilisation du mercure depuis les océans par exemple, car le cycle naturel du mercure a été largement perturbé par les activités humaines. Seuls les émissions volcaniques et le dégazage depuis les zones terrestres non perturbées par les activités anthropiques sont à proprement parler des sources naturelles véritables (Ebinghaus *et al.*, 1999b). Parmi les régions fortement émettrices de mercure, on trouve bien entendu les gisements de mercure situés sur les zones de convergences tectoniques (Jonasson et Boyle, 1972). Ainsi, sur l'une de ces « ceintures mercurielles » (« mercuriferous belt ») est localisée l'une des mines les plus anciennes et des plus importantes de mercure : la mine de Almadén en Espagne. Sur ces zones, on trouve également des mines en Slovénie (Idrija), en Californie (New Almaden), en Algérie, en Chine ou au Kirghizstan.

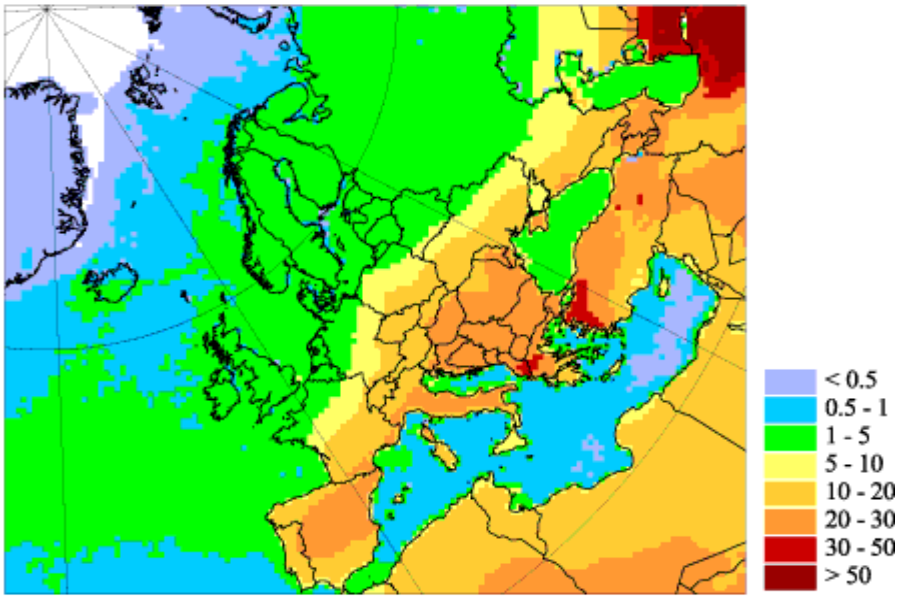


Figure I.2 *Distribution spatiale (grille de résolution 50 km × 50 km) des flux d'émissions naturelles de mercure en Europe en g/km²/an (Ilyin et al., 2003).*

Le flux mondial de mercure, provenant des sources naturelles et émis vers l'atmosphère, est de l'ordre de 2500 t/an (Nriagu, 1989). Cette valeur est à prendre avec la plus grande précaution car l'incertitude sur ce chiffre est de l'ordre de 100%. Par ailleurs, les estimations peuvent varier fortement (entre 2000 et 30 000 t/an) selon les études (Travnikov et Ryaboshapko, 2002).

La distribution spatiale des flux d'émissions naturelles de mercure en Europe est proposée sur la figure I.2. Le flux associé à la région représentée sur cette carte est de l'ordre de 140 t/an. Les estimations prennent en compte la nature des surfaces et leurs facteurs d'émission respectifs (Travnikov et Ryaboshapko, 2002). On distingue cinq sortes de surfaces : les glaciers, les océans, les sols situés sur la ceinture mercurielle, les sols riches en mercure (zones de volcanisme par exemple) et tous les sols non enrichis. Les flux de mercure ($ng/m^2/h$) provenant des sols sont ensuite dérivés de l'équation d'Arrhenius suivante :

$$F = A_s \cdot \exp\left(-\frac{10^4}{T_s}\right),$$

où A_s est un facteur dépendant de la nature du sol considéré ;
T_s est la température de surface du sol (on considère qu'à $T_s = 273K$, le flux est nul) ;
le facteur 10^4 représente le rapport entre l'énergie d'activation (fixée à 20 kcal/mol) et la constante des gaz parfaits.
Les flux provenant des glaciers et des zones recouvertes de neige sont considérés comme nuls, et les flux océaniques sont directement reliés à la production primaire biologique (Kim et Fitzgerald, 1986).

Ainsi, en moyenne annuelle, les zones d'Europe du Sud produisent des flux de mercure plus importants en raison de leurs compositions géochimiques et de leurs températures plus élevées, alors que l'Europe du Nord est une source très faible de mercure naturel (flux inférieurs à 5 $g/km^2/an$, *cf.* figure I.2).

I.3.1.b Les sources anthropiques

De manière générale, le mercure originellement contenu dans un combustible sera rejeté au cours de sa combustion à l'air libre. On associera à chaque combustible un facteur moyen d'émission f, comme étant la masse moyenne de mercure rejetée par la combustion d'une tonne de combustible. Les combustions de charbon (f ~ 0,02-1,0 g/t), mais aussi celles de pétrole (f ~ 0,06 g/t), de gaz naturel (f très faible) ou de bois (f ~ 0,03 g/t) sont responsables

de la majorité des émissions anthropiques mondiales (Pirrone *et al.*, 1996; Pacyna et Pacyna, 2002). L'incinération de déchets (ménagers, agricoles, hospitaliers), avec un facteur d'émission entre 1 et 5 g/t, est également une source importante de mercure. A l'heure actuelle, elle constitue la première source de mercure atmosphérique (1/5 des émissions anthropiques, soit entre 3 et 6 t/an) en France (CITEPA, 2002).

Aux combustions s'ajoutent la production de métaux, l'extraction de minerais et les procédés à haute température. Le mercure est également utilisé de manière directe pour la production de chlore et de soude par électrolyseur à mercure, l'extraction de l'or et par des industries variées (peintures, batteries, thermomètres, produits chimiques et pharmaceutiques, etc.).

Les émissions anthropiques mondiales de mercure dans l'air sont estimées à environ 2000 t/an (Pirrone *et al.*, 1996; Pacyna et Pacyna, 2002). L'incertitude associée à ces estimations est de l'ordre de 25-30%. Les combustions représentent à elles seules plus des ¾ des émissions globales. Selon la nature des combustibles ou des processus de combustions, les formes élémentaires et divalentes du mercure pourront être émises.

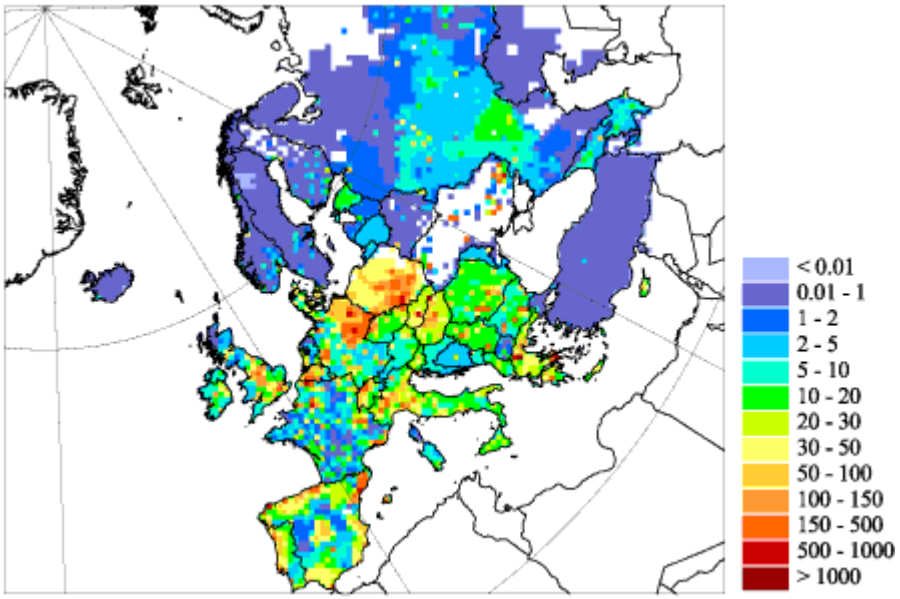


Figure I.3 *Distribution spatiale (grille de résolution 50 km × 50 km) des flux d'émissions anthropiques de mercure en Europe en g/km²/an en 2000 (Ilyin et al., 2003).*

La figure I.3 illustre la distribution spatiale des flux d'émissions anthropiques de mercure vers l'atmosphère en Europe pour l'année 2000. Ils représentent environ 300 t/an, soit approximativement 15% des émissions anthropiques mondiales. Sur cette carte, les flux les plus importants proviennent des grandes métropoles et des pôles industriels. Notons

également les valeurs importantes en ex-Allemagne de l'Est et en Pologne, où de nombreuses industries et centrales thermiques utilisant les combustions de charbon sont encore présentes.

I.3.1.c Intensité des perturbations anthropiques

Si l'on se base sur les chiffres précédemment cités, et aux erreurs d'estimations près, les rejets de mercure vers l'atmosphère par les sources naturelles ou humaines sont équivalents (2000 t/an environ). La part naturelle pourrait être même supérieure selon certains auteurs (Pirrone *et al.*, 2001). Cependant, en raison des activités industrielles croissantes depuis les années 1890, l'Homme a rejeté plus de 200 000 tonnes de mercure dans l'environnement (Ebinghaus *et al.*, 1999b). Cette masse imposante de mercure s'est donc intégrée, une fois déposée dans les océans, les sols et sur toutes les surfaces environnementales, au cycle actuel du mercure. De ce fait, une part difficilement quantifiable des émissions classées comme naturelles pourrait ne provenir que de la réémission de mercure anthropique préalablement déposé. Nous voyons donc dans quelle mesure il est difficile d'estimer les parts respectives des émissions naturelles et anthropiques et d'évaluer leur impact réel sur le cycle naturel du mercure.

Les travaux de Mason *et al.* (1994) montrent que les contenus en mercure des réservoirs océaniques et atmosphériques ont augmenté d'un facteur 3 à 4 depuis l'avènement de notre ère industrielle. Il estime également qu'avant notre ère industrielle, les niveaux atmosphériques moyens de mercure gazeux – calculés pour un flux d'émissions naturelles de 1600 t/an – étaient voisins de 0,5 ng/m^3. Aujourd'hui, si l'on considère que les concentrations en mercure atmosphérique gazeux dans la basse troposphère de l'hémisphère nord sont proches de 1,8 ng/m^3 (Ebinghaus *et al.*, 2002a), l'impact des émissions anthropiques sur la composition chimique de l'atmosphère serait bien réel.

I.3.2 Concentrations en mercure dans divers compartiments de notre environnement

Emis par de nombreuses sources, on retrouve le mercure dans tous les compartiments de notre environnement. Il est présent dans l'air, l'eau, les sols ou les organismes vivants sous différentes formes chimiques, inorganiques ou organiques, à des niveaux de concentrations très divers depuis quelques pg/g à plusieurs mg/g. Le tableau I.2 illustre, au moyen d'exemples, cette omniprésence du mercure dans l'environnement. Dans l'atmosphère, les espèces gazeuses de mercure sont présentes à des concentrations de l'ordre du ng/m^3. Dans

l'eau, des concentrations en mercure inorganique (divalent) voisines du ng/l peuvent être mesurées. Dans les poissons, les niveaux peuvent atteindre quelques µg/g et les populations ayant des régimes alimentaires à base de poisson riche en mercure peuvent présenter des concentrations en mercure de l'ordre de la centaine de microgrammes par litre de sang. Ces concentrations élevées et dangereuses pour l'Homme sont le résultat de la bioamplification (ou bioconcentration) du mercure dans les chaînes alimentaires.

Lieu	Milieu	Espèce	Concentrations	Référence
Irlande	Atmosphère	TGM[a]	1,75 ng/m^3	Ebinghaus *et al.*, 2002a
Océan Atlantique (2-70°S)	Atmosphère	TGM	1,26 ng/m^3	Temme *et al.*, 2003
France	Atmosphère urbaine	TGM	3,4 (0,5-37) ng/m^3	Dommergue *et al.*, 2002
Océan Atlantique	Eaux de surface	Hg_T[b]	0,2-1,0 ng/l	Bloom et Crecelius, 1983
Groenland, 81°N	Neige de surface	Hg^{2+} $MeHg^+$	0,77-2,92 ng/l 0,05-0,11 ng/l	Ce travail (article 2)
Canada, 55°N	Neige (puits)	Hg^{2+} $MeHg^+$	1,54-15,41 ng/l 0,04-0,12 ng/l	Ce travail (article 6)
West. Washington	Sols	Hg_T	29-133 ng/g (ms[c])	Lindqvist *et al.*,1991
Etats-Unis, Grands Lacs	Poissons d'eau douce	Hg_T	0,11 µg/g	Lowe *et al.*, 1985
Canada	Sang humain (natifs)	$MeHg^+$	<20-600 µg/l [d]	Wheatley et Paradis, 1995

[a] TGM ou « Total Gaseous Mercury » désigne toutes les espèces gazeuses du mercure : Hg°, Hg^{2+} et certains composés organiques gazeux. En atmosphère dite de fond et en l'absence de « Mercury Depletion Events » (*cf.* II.1.4), le TGM comprend essentiellement Hg°, les autres espèces étant négligeables.

[b] Hg_T désigne le mercure total divalent présent dans le milieu (*cf.* III.2.1). Cela inclut donc les espèces organiques et inorganiques.

[c] masse sèche.

[d] D'après les critères de l'Organisation Mondiale de la Santé, les populations présentant des concentrations sanguines en méthylmercure inférieures à 20 µg/l sont dans la norme « acceptable », alors que celles présentant des concentrations supérieures à 100 µg/l sont des populations dites « à risques » (WHO, 1976). Une concentration supérieure en méthylmercure à 330 µg/l cause des dommages irréversibles sur la santé (WHO, 1996).

Tableau I.2 *Concentrations en mercure rencontrées dans différents milieux de notre environnement.*

I.3.3 Cycle global du mercure dans l'environnement

Après avoir vu comment le mercure était introduit dans notre environnement et quelles étaient ses concentrations dans les différents compartiments, nous allons décrire ses processus de conversions, d'interactions et d'échanges entre les grands réservoirs de la planète. Une représentation simplifiée du cycle global biogéochimique du mercure est donnée sur la figure I.4.

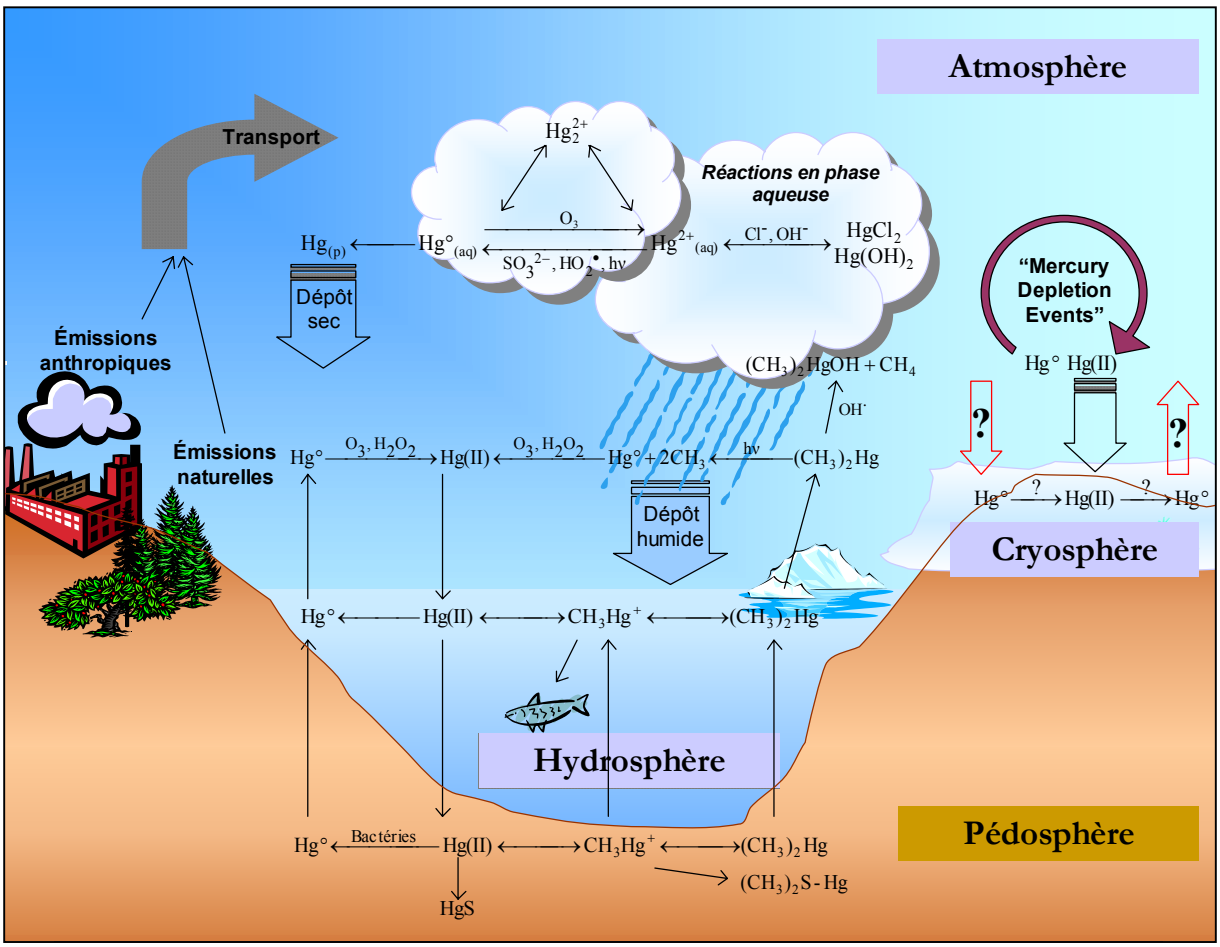


Figure I.4 Cycle global simplifié du mercure dans l'environnement (d'après Stein et al., 1996; Temme, 2003).

I.3.3.a Cycle atmosphérique

Après son émission par les sources anthropiques et naturelles, le mercure sera selon son degré d'oxydation transporté dans l'atmosphère à plus ou moins longue distance. Dans l'atmosphère, le mercure existe à plus de 98% (Poissant, 1997) sous sa forme élémentaire gazeuse Hg°. Cette forme est relativement peu soluble dans l'eau et peu réactive, ce qui

confère à Hg° une répartition quasi homogène dans la basse troposphère et un temps de résidence de l'ordre de l'année (Slemr *et al.*, 1985). Lorsqu'il est oxydé en une forme divalente gazeuse ou adsorbée sur des particules, le mercure est déposé par voies sèches et humides sur les surfaces environnementales. Ces réactions d'oxydoréductions ont principalement lieu dans l'eau des nuages où elles sont accélérées. La réactivité atmosphérique du mercure sera développée plus en détail dans le chapitre II.

I.3.3.b Cycle dans les milieux aqueux, les sols et les sédiments

En phase aqueuse, dans les sols et les sédiments, le mercure se trouve principalement sous forme de sels inorganiques ($HgCl_2$, HgO, HgS, $HgSO_4$), sous forme organique (CH_3Hg^+, $(CH_3)_2Hg$) ou encore partiellement organique (CH_3HgOH, $ClHgCH_3$) (USEPA, 1997).

♦ *Les eaux douces*

Le mercure est majoritairement présent dans les systèmes aquatiques sous forme de complexes hydroxo et chloro, et sa spéciation dépendra fortement du pH des eaux. De plus, les espèces de mercure inorganiques sont souvent liées à la matière organique comme les acides humiques, fulviques ou carboxyliques, etc (Lindqvist *et al.*, 1991).

Le mercure est introduit dans les eaux douces par les dépôts secs et humides de mercure divalent atmosphérique. Les eaux de ruissellement et la remobilisation du contenu des fonds des lacs contribuent également à approvisionner ces milieux. Ensuite, le mercure peut être réémis vers l'atmosphère, évacué dans les eaux de drainage ou stocké dans les sédiments par la formation de HgS. Par ailleurs, des processus de méthylation conduiront à la conversion des formes inorganiques en formes organiques, accumulées alors dans la chaîne alimentaire. En fait, cette conversion est possible grâce à des processus biologiques et notamment à l'action en milieu biotique des bactéries *desulfovibrio desulfuricans* (Compeau et Bartha, 1985) qui transforment les espèces inorganiques en monométhylmercure (CH_3Hg^+ ou MeHg). Ce composé est d'une grande toxicité pour les êtres vivants et possède la faculté de se bioconcentrer plus d'un million de fois au cours de son passage dans la chaîne alimentaire aquatique (Schroeder et Munthe, 1998).

♦ *Les milieux marins*

Le mercure est introduit dans les océans via les dépôts atmosphériques, les cours d'eau et les apports sédimentaires. Les océans sont un système complexe et représentent avec les sédiments océaniques un des plus grands réservoirs de mercure sur Terre. On peut distinguer dans ce réservoir trois régions particulières : les zones côtières, les zones de remontée océanique (« upwelling areas ») et les zones de haute mer. Les zones de remontées océaniques sont une source importante du mercure présent en haute mer car elles ramènent à la surface une part importante des particules de mercure en phase de sédimentation.

L'espèce majoritairement présente dans les milieux marins est $HgCl_4^{2-}$ (Morel *et al.*, 1998). Dans les couches supérieures océaniques, le mercure divalent sera transporté, lié à des particules, vers des zones où l'oxygène est plus rare. Il sera alors peut-être méthylé et introduit dans les chaînes alimentaires (Mason et Fitzgerald, 1993).

♦ *Les sols*

Les caractéristiques des sols (pH, température, contenu en matières humiques) sont généralement favorables à la formation de composés inorganiques divalents ($HgCl_2$, $Hg(OH)_2$) ou de composés partiellement organiques (Schuster, 1991). Les composés de mercure divalent sont susceptibles d'être réduits en Hg° par des réactions facilitées par la présence de certaines substances humiques ou de lumière (Carpi et Lindberg, 1997). Hg° diffuse alors dans les sols et repart vers l'atmosphère. En outre, le mercure peut s'accumuler dans ces milieux en se liant à la matière organique (Stein *et al.*, 1996). Dans les sols, le méthylmercure est formé par la conversion de Hg(II) par divers processus microbiens (USEPA, 1997).

♦ *Les sédiments*

Les particules contenant du mercure vont sédimenter pour se retrouver incorporées aux sédiments. Dans de nombreux lacs, la sédimentation des particules est le puits principal de mercure pour la colonne d'eau (Sorensen *et al.*, 1990). En milieu marin, les vitesses de sédimentation sont beaucoup plus faibles en raison du long temps de recyclage des eaux océaniques. Dans les sédiments anoxiques, le mercure est principalement présent sous forme de HgS, composé très stable et préservé de la méthylation (Stein *et al.*, 1996). Les autres

espèces de mercure divalent peuvent être réduites en Hg° et transmises à nouveau au système aqueux ou bien être impliquées dans des cycles de méthylation-déméthylation.

I.3.3.c Cycle dans la cryosphère

Le mercure est présent dans les neiges et glaces sous forme divalente essentiellement. Cette espèce y est déposée par les dépôts secs et humides atmosphériques, soit directement, soit après oxydation de la forme élémentaire gazeuse Hg°, majoritaire dans l'atmosphère. Comme illustré sur la figure I.4, les interactions avec les surfaces enneigées et leur rôle dans le cycle global du mercure sont très mal connus. Les surfaces neigeuses recouvrent pourtant jusqu'à 50% des terres émergées de l'hémisphère nord pendant l'hiver (Robinson *et al.*, 1993). De plus, il semblerait que ces surfaces neigeuses soient essentielles dans certains processus atmosphériques (les « Mercury Depletion Events », *cf.* ch.II) qui y déposent de fortes quantités de mercure, sans que l'on connaisse précisément le rôle joué par la neige dans ces phénomènes. Le mercure se dépose sur les surfaces neigeuses par les apports atmosphériques, mais de nombreuses incertitudes demeurent quant à son devenir après son dépôt. Se posent les questions de sa réactivité au sein de la neige, de ses possibilités d'être réinjecté dans l'atmosphère ou d'être transféré au moment de la fonte vers les réservoirs aquatiques et les sols. Ce dernier aspect pourrait être un maillon critique à l'origine d'une contamination potentielle des réserves d'eau et des écosystèmes.

Le chapitre suivant expose plus en détail les processus physico-chimiques du mercure dans la neige, et la nature des interactions existant entre les manteaux neigeux et l'atmosphère. Il donne ainsi une vision plus précise du rôle que la cryosphère est amenée à jouer au sein du cycle global du mercure.

Chapitre II Processus de dépôts, de transfert et réactivité du mercure dans un manteau neigeux. Etat et limites de nos connaissances.

L'introduction au cycle global du mercure dans l'environnement présentée dans le chapitre précédent met en évidence nos lacunes scientifiques sur le rôle de la cryosphère au sein de ce cycle. Le manteau neigeux et l'atmosphère sont le siège d'une réactivité du mercure mal connue et sont de plus, deux milieux en étroite interaction. Ce chapitre propose un état de nos connaissances actuelles sur la dynamique du mercure dans l'atmosphère et dans les manteaux neigeux, ainsi que sur les échanges existant entre ces deux milieux. Cette étude montre également les limites dans notre compréhension de ces phénomènes et introduit, de ce fait, les points que nous nous sommes proposés d'appréhender au cours de cette thèse.

Avant d'étudier la dynamique du mercure dans un manteau neigeux et surtout la réactivité de sa forme gazeuse, il nous paraît nécessaire de comprendre quels sont les mécanismes atmosphériques à l'origine du dépôt de mercure sur les surfaces neigeuses. Nous verrons ainsi qu'ils sont de deux sortes. D'une part, le mercure atmosphérique sera déposé par les modes de dépôts secs et humides, après l'oxydation de sa forme élémentaire en une espèce divalente à la fois plus soluble et plus réactive. D'autre part, il se déposera très rapidement et en grande quantité au cours des phénomènes singuliers que sont les « Mercury Depletion Events ». Ces processus d'oxydation rapide du mercure élémentaire gazeux se déroulent dans les atmosphères polaires (arctiques et antarctiques) voire sub-polaires au printemps.

II.1 Dynamique du mercure dans l'atmosphère et mécanismes de dépôts dans les manteaux neigeux

II.1.1 Les espèces mercurielles présentes dans l'atmosphère

Nous l'avons mentionné auparavant, le mercure est principalement présent dans l'atmosphère sous sa forme gazeuse élémentaire Hg° (Brosset et Lord, 1991). Les composés inorganiques divalents gazeux comme $HgCl_2$ ou $Hg(OH)_2$ existent mais en faibles quantités (inférieures à 2% des concentrations totales en mercure gazeux). De plus, la détermination de la proportion de ces composés réactifs gazeux (Reactive Gaseous Mercury ou RGM) dans l'atmosphère est encore problématique car les méthodes analytiques actuelles (utilisant des dénudeurs KCl par exemple ; Sheu et Mason, 2001) ne donnent qu'une idée biaisée de la spéciation réelle du mercure divalent atmosphérique. En effet, elles ont pour la plupart le défaut de collecter préférentiellement $HgCl_2$ (Landis *et al.*, 2002).

Outre les composés inorganiques, on trouve dans l'atmosphère des composés organiques caractérisés par la présence d'un ou plusieurs groupes méthyles. Il s'agit des composés monométhylés (MMHg) tels que CH_3Hg^+, CH_3HgCl, CH_3HgOH ou du diméthylmercure $Hg(CH_3)_2$ (DMHg). Ces composés sont peu abondants et leur quantification dans l'atmosphère est rarement réalisée. Une étude de Fitzgerald et Gill (1991) montre que les concentrations en MMHg représentent moins de 0,7% du mercure total gazeux.

Enfin, le mercure existe dans l'atmosphère sous forme solide incorporé à des particules d'aérosols, comme par exemple les espèces HgO, HgS, $HgCl_2$, $HgSO_4$ (Schroeder *et al.*, 1991).

II.1.2 La réactivité atmosphérique du mercure

Le mercure atmosphérique est impliqué dans un cycle de transformations incluant les transitions entre les phases gazeuses, aqueuses et solides ainsi que les réactions chimiques aussi bien en phase aqueuse que gazeuse.

II.1.2.a Les équilibres entre phases

La transition entre les phases gazeuses et les phases aqueuses – entre l'air et les gouttelettes d'eau par exemple – des espèces de mercure est décrite par la loi de Henry qui est fonction de la température des milieux. Pour une espèce gazeuse comme $HgCl_2$, considérée comme l'espèce divalente majoritaire dans l'atmosphère, une expression approchée de la constante de Henry H_{HgCl2} (sans dimension et exprimée comme le rapport de la concentration en phase aqueuse sur celle en phase gazeuse) pour le système air-eau est ainsi obtenue (Ryaboshapko *et al.*, 2001) :

$$H_{HgCl_2} = 1{,}054 \cdot 10^5 \times T \times \exp\left[5590\left(\frac{1}{T} - \frac{1}{298}\right)\right],$$

où T est la température en K.

Les composés gazeux interagissent avec les surfaces solides par des processus d'adsorption physique et l'établissement de forces de Van der Waals, ou par des processus chimiques et l'établissement d'une liaison chimique entre les molécules de gaz et le substrat solide. Les quantités de gaz adsorbées sur un solide dépendent de la température, de la pression du gaz, de la nature du solide et du gaz, et de la surface disponible (Cabanes, 2002).

L'adsorption du mercure élémentaire sur les surfaces environnementales dépend fortement de la nature physique et chimique de l'adsorbant. Ainsi, des particules de charbon actif à forte surface spécifique sont susceptibles de retenir Hg° (Seigneur *et al.*, 1998). Cependant, ce comportement n'a jamais été mis en évidence dans l'atmosphère. D'après les expériences réalisées au cours de ce travail sur des manteaux neigeux, l'importance de ce processus sur des surfaces de glace ou de neige est certainement minoritaire. De plus, une étude récente montre que les interactions entre Hg° et la glace sont faibles comme on peut le supposer pour cet élément apolaire (Bartels-Rausch *et al.*, 2002). Les espèces divalentes de mercure, étant plus réactives et ayant la possibilité de former des liaisons hydrogènes, seront plus facilement adsorbées sur les surfaces. Les processus d'adsorption de ces espèces sont notamment importants sur les surfaces des particules de carbone suie (Seigneur *et al.*, 1998).

II.1.2.b Les réactions en phase gazeuse

Il existe dans l'atmosphère de nombreux composés capables d'oxyder Hg° en phase gazeuse. Des réactions chimiques ou photochimiques vont réduire les composés divalents alors formés.

Il est désormais admis que l'ozone est l'oxydant majoritaire du mercure élémentaire en phase gazeuse. Le produit de cette réaction est l'oxyde de mercure HgO, sans que l'on soit certain de son état physique à sa formation. Il est fort probable que HgO se condense rapidement sur des particules du fait de sa faible pression de vapeur saturante à température ambiante (Sommar *et al.*, 2001). Cette réaction a fait l'objet de nombreuses études avec parfois de grands écarts dans les constantes de réactions obtenues (*e.g.* Slemr *et al.*, 1985; Iverfeldt *et al.*, 1986; Schroeder *et al.*, 1991; Hall, 1995). La plupart des modèles de transport et de dépôts de mercure atmosphérique (Lin et Pehkonen, 1999b; Bergan et Rodhe, 2001; Ryaboshapko *et al.*, 2002) utilisent la constante de réaction $k = (3 \pm 2) \cdot 10^{-20}$ cm^3/molec/s calculée à 20°C (Hall, 1995). Il est important de corriger cette donnée en tenant compte de ces variations avec la température T (en K) selon l'équation $k = 2{,}1 \cdot 10^{-18} \exp(-1246/T)$ (Travnikov et Ryaboshapko, 2002).

La réaction d'oxydation de Hg° par l'ozone est communément utilisée pour évaluer le temps de résidence du mercure élémentaire gazeux dans l'atmosphère. Avec la constante de cette réaction et une concentration troposphérique moyenne en ozone de 30 ppbv, on obtient un temps de résidence de Hg° dans l'atmosphère d'une année environ (*e.g.* Lin et Pehkonen, 1999a; Sommar *et al.*, 2001). Ce temps est suffisant pour que Hg° soit réparti de manière quasi homogène dans un hémisphère. Cependant, cette durée est certainement surestimée puisque les interventions des autres oxydants du mercure ne sont pas prises en compte.

Les principales voies d'oxydation du mercure élémentaire en phase gazeuse sont répertoriées dans le tableau II.1. Les réactions listées dans ce tableau donnent toutes un temps de résidence du mercure supérieur à 1 an avec les concentrations en oxydants couramment rencontrées dans la troposphère. Seule la réaction d'oxydation par les radicaux hydroxyles avec une concentration de 10^6 radicaux/cm^3 conduit à un temps de vie du Hg° inférieur à un an (133 jours). Cette forte valeur de constante n'a cependant jamais été vérifiée et sa loi de variation avec la température n'est en outre pas connue (Travnikov et Ryaboshapko, 2002). Notons enfin que la réaction avec les radicaux $Br^{\cdot}$ est une réaction extrêmement rapide qui

occupe une place centrale, nous le verrons par la suite (II.1.4), dans les mécanismes de déplétion de mercure existant en région polaire.

Les réactions de réduction des complexes de mercure divalent gazeux ne sont pas à exclure. La photodissociation de certains complexes tels $HgCl_2$, $Hg(OH)_2$ est certainement possible (Lindqvist *et al.*, 1991), mais l'importance de ces réactions dans l'atmosphère et la détermination de leurs constantes n'ont pas été approfondies.

Enfin, les composés organiques du mercure sont rapidement transformés dans l'atmosphère ce qui explique en partie leur faible proportion. En effet, le temps de vie du diméthylmercure n'excède pas quelques heures dans l'atmosphère (Lin et Pehkonen, 1999a) en réagissant par exemple avec les radicaux $OH^{\bullet}$ (Niki *et al.*, 1983).

Réactions	Constantes de réaction à 20°C en cm^3/molec/s	Références
$Hg^0_{(g)} + O_{3(g)} \longrightarrow HgO_{(g,s)} + O_{2(g)}$	$k = (3 \pm 2) \cdot 10^{-20}$	Hall, 1995
$Hg^0_{(g)} + H_2O_{2(g)} \longrightarrow Hg(OH)_{2(g,s)}$	$k = 8{,}5 \cdot 10^{-19}$	Tokos *et al.*, 1998
$Hg^0_{(g)} + Cl_{2(g)} \longrightarrow HgCl_{2(g)}$	$k = 4 \cdot 10^{-16}$ [a]	d'après Tokos *et al.*, 1998
$Hg^0_{(g)} + NO^{\bullet}_{3(g)} \longrightarrow HgO_{(g,s)} + NO_{2(g)}$	$k = 4 \cdot 10^{-15}$	Sommar *et al.*, 1997
$Hg^0_{(g)} + OH^{\bullet}_{(g)} \longrightarrow HgOH^{\bullet}_{(g)}$ $HgOH^{\bullet}_{(g)} + O_{2(g)} \longrightarrow HgO_{(g,s)} + HO^{\bullet}_{2(g)}$	$k = (8{,}7 \pm 2{,}8) \cdot 10^{-14}$	Sommar *et al.*, 2001
$Hg^0_{(g)} + Br^{\bullet}_{(g)} \longrightarrow$ Produits	$k = (3{,}2 \pm 0{,}4) \cdot 10^{-12}$	Ariya *et al.*, 2002

[a] à 25°C

Tableau II.1 *Principales réactions d'oxydation du mercure élémentaire en phase gazeuse et leurs constantes cinétiques à 20°C.*

II.1.2.c Les réactions en phase aqueuse

Les réactions d'oxydoréduction du mercure sont nombreuses en phase aqueuse, dans les gouttelettes des nuages par exemple. La présence d'eau semble être une condition accélérant les processus d'oxydoréductions du mercure (Lin et Pehkonen, 1999a). L'ozone (O_3) et les

espèces chlorées ($HOCl/OCl^-$) sont les principaux oxydants du mercure élémentaire en phase aqueuse. L'action oxydante de l'ozone est diurne et celle des composés chlorés est nocturne puisqu'ils sont rapidement photolysés la journée.

Les complexes mercuriels sont réductibles par les sulfites, les radicaux hydropéroxyles $HO_2^{\bullet}$ ou peuvent être photoréduits. Les particules atmosphériques constituent un support pour les catalyses de ces réactions grâce à la présence notamment d'oxydes ferreux ou d'autres composés chimiques encore indéterminés (Lin et Pehkonen, 1997).

Réactions	Constantes de réaction ou d'équilibre à 20°C	Références
$Hg^0_{(aq)} + O_{3(aq)} + H^+_{(aq)} \longrightarrow Hg^{2+}_{(aq)} + O_{2(aq)} + OH^-_{(aq)}$	$(4,7 \pm 2,2) \cdot 10^7\ M^{-1}s^{-1}$ [a]	Munthe, 1992
$Hg^0_{(aq)} + OH^{\bullet}_{(aq)} \longrightarrow Hg^+_{(aq)} + OH^-_{(aq)}$ $Hg^+_{(aq)} + OH^{\bullet}_{(aq)} \longrightarrow Hg^{2+}_{(aq)} + OH^-_{(aq)}$	$2,0 \cdot 10^9\ M^{-1}s^{-1}$	Lin et Pehkonen, 1997
$Hg^0_{(aq)} + HOCl_{(aq)} \longrightarrow Hg^{2+}_{(aq)} + Cl^-_{(aq)} + OH^-_{(aq)}$	$(2,1 \pm 0,1) \cdot 10^6\ M^{-1}s^{-1}$ [b]	Lin et Pehkonen, 1998
$HgSO_{3(aq)} \longrightarrow Hg^0_{(aq)} + \text{Produits}$	$0,6\ s^{-1}$ [c]	Munthe *et al.*, 1991
$Hg^{2+}_{(aq)} + HO^{\bullet}_{2(aq)} \longrightarrow Hg^+_{(aq)} + O_{2(aq)} + H^+_{(aq)}$ $Hg^+_{(aq)} + HO^{\bullet}_{2(aq)} \longrightarrow Hg^0_{(aq)} + O_{2(aq)} + H^+_{(aq)}$	$1,7 \cdot 10^4\ M^{-1}s^{-1}$	Pehkonen et Lin, 1998
$Hg(OH)_{2(aq)} \xrightarrow{hv} Hg^0_{(g)} + \text{Produits}$	$3 \cdot 10^{-7}\ s^{-1}$ [d]	Xiao *et al.*, 1994

[a] la constante de réaction est indépendante du pH et de la température (Munthe, 1992)
[b] constante obtenue à 23-25°C
[c] à 25°C
[d] valeur obtenue pour un flux actinique correspondant à la latitude 60°N à midi

Tableau II.2 *Principales réactions chimiques du mercure en phase aqueuse et leurs constantes calculées à 20°C.*

Les réactions chimiques et leurs constantes données dans le tableau II.2 résultent le plus souvent de raisonnements thermodynamiques et d'études de réactivité réalisées en laboratoire. Les modèles de transport et de réactivité atmosphérique du mercure utilisent ces constantes ainsi que les constantes de Henry gouvernant la partition des espèces mercurielles entre les phases gazeuses et aqueuses. Ils prennent également en compte dans les calculs, les

concentrations de mercure atmosphérique (élémentaire ou divalent) déduites de cette partition ou déduites de mesures effectuées dans l'air et dans les eaux de pluie (Ryaboshapko *et al.*, 2002). Ces raisonnements sont biaisés car les gouttelettes d'eau sont des réacteurs bien différents de ceux utilisés expérimentalement. En effet, il semblerait que la réactivité chimique à l'intérieur de ces gouttes soit bien éloignée de celle observée dans les milieux aqueux communément étudiés (comme l'eau de pluie, par exemple). Des expériences réalisées dans la phase interstitielle du nuage (Dommergue *et al.*, 2001b) indiquent qu'une part importante du mercure élémentaire serait stockée dans les gouttes d'eau du fait de la prépondérance de mécanismes de réduction (Gauchard *et al.*, 2003a). Ces résultats sont issus d'études préliminaires et doivent donc être considérés avec précaution. Néanmoins, l'importance de telles études est bien réelle, avec le double objectif de progresser dans la compréhension de la réactivité atmosphérique du mercure, et de fournir aux modèles des valeurs représentatives de la réactivité et de la répartition entre phases du mercure dans l'atmosphère.

II.1.3 Dépôt du mercure atmosphérique

Quelle que soit sa forme chimique (Hg°, Hg^{2+} ou Hg particulaire), le mercure atmosphérique est déposé par voies sèches et humides. Selon les propriétés physico-chimiques de l'espèce considérée ou sa concentration, une voie de dépôt sera privilégiée.

II.1.3.a Les dépôts humides

La partition du mercure élémentaire gazeux entre l'air et l'eau est donnée par la loi de Henry. Cependant, dans l'atmosphère la constante de Henry n'est pas une condition limite régissant le cycle de transfert du Hg° depuis l'air jusque dans les gouttelettes d'eau, ou en d'autres termes son taux de lessivage atmosphérique. L'équilibre de Hg° dans le système air-gouttelette peut être rompu par son oxydation rapide dans la goutte. Ces réactions conduisent donc à un déficit en Hg° dans la goutte permettant un nouveau transfert de cette espèce depuis l'air. La vitesse de réaction chimique dans la gouttelette est donc le facteur limitant à la dissolution du mercure élémentaire.

De manière analogue à la précipitation liquide, l'incorporation du mercure dans les cristaux de neige et les particules de glace dépendra de la solubilité de cette espèce dans le

milieu considéré. Le mercure gazeux sera en outre incorporé dans la glace lors de sa formation soit par la co-condensation avec la vapeur d'eau soit par givrage, c'est-à-dire quand une gouttelette d'eau surfondue entre en collision avec un cristal de glace puis gèle à sa surface (Dominé et Shepson, 2002). Une grande partie de l'incorporation du mercure élémentaire dans la neige repose sur ses capacités à s'adsorber sur les surfaces gelées. L'importance de ce processus pour Hg° est certainement minoritaire comme le soulignent certaines expériences réalisées au cours de ce travail. Une étude récente (Bartels-Rausch *et al.*, 2002) démontre par ailleurs que l'adsorption de Hg° sur la glace est très faible.

Du fait de leurs caractéristiques physico-chimiques, les composés gazeux divalents et les espèces particulaires sont plus facilement présents en phase aqueuse et probablement dans les cristaux de neige. Le dépôt humide du mercure s'effectue alors par son incorporation pendant le processus de formation de la gouttelette ou du flocon de neige, et par le lessivage de l'atmosphère sous le nuage au cours de la précipitation. D'après certaines études, ce dernier processus est le plus efficace pour déposer le mercure. En effet, les concentrations en mercure divalent sont plus importantes dans l'eau de pluie collectée en fin de précipitation que dans celle prélevée en début d'averse (Ferrara *et al.*, 1986; Lamborg *et al.*, 1995).

Les taux de lessivage des espèces divalentes, exprimés par le rapport de concentration dans la phase aqueuse et dans la phase gazeuse, sont supérieurs de plusieurs ordres de grandeur à ceux du mercure élémentaire (Schroeder *et al.*, 1991). Des taux de lessivage de l'ordre de 1000 ont été mesurés pour les espèces divalentes et particulaires (Mason *et al.*, 1997).

Ainsi, compte tenu de nos connaissances actuelles, le mercure élémentaire gazeux, qui est l'espèce majoritaire dans l'atmosphère, sera relativement peu déposé par voie humide *a contrario* des espèces divalentes. Cependant, de nouvelles études sur la partition de Hg° entre la phase gazeuse et les gouttelettes des nuages pourraient remettre en question l'importance du dépôt humide de cette espèce.

II.1.3.b Les dépôts secs

La vitesse de dépôt du mercure particulaire dépendra de la taille des particules, des conditions atmosphériques ou de la rugosité des surfaces. Cette vitesse est estimée entre 0,1 et 0,5 cm/s (Lindqvist et Rodhe, 1985; Lamborg *et al.*, 1995). Les espèces gazeuses divalentes en raison de leur réactivité seront rapidement déposées par voie sèche sur les surfaces

environnementales (USEPA, 1997). La vitesse de dépôt de ces espèces est estimée à 0,5 cm/s quelle que soit la surface envisagée (Ryaboshapko *et al.*, 1998). Par contre, avec une vitesse de dépôt voisine de zéro pour la plupart des surfaces terrestres, le mercure élémentaire est peu déposé par voie sèche. Néanmoins, il est incorporé dans une certaine mesure dans les étendues d'eau au travers de ses échanges régulés par la loi de Henry (Poissant *et al.*, 2000) et dans les végétaux par l'intermédiaire des stomates (Lindberg *et al.*, 1991). L'incorporation du Hg° par d'autres surfaces et dans d'autres milieux, les surfaces enneigées par exemple, n'a pas ou peu été étudiée et reste encore à quantifier.

II.1.4 Le dépôt accéléré du mercure atmosphérique au lever de soleil polaire lors des « Mercury Depletion Events »

Des études récentes révèlent l'émergence d'une contamination en mercure des écosystèmes de l'Arctique depuis les dernières années. Les observations montrent un accroissement net et récent des dépôts de mercure dans les sédiments lacustres arctiques (Lockhart *et al.*, 1998) ou encore des concentrations anormalement élevées ou en augmentation dans la faune arctique (Wagemann *et al.*, 1996; Dietz *et al.*, 2000). De plus, les populations indigènes de l'Arctique présentent des niveaux de mercure dans l'organisme qui sont préoccupants (Wheatley et Paradis, 1995; AMAP, 2002).

Le dépôt de mercure atmosphérique par les mécanismes classiques développés dans le paragraphe précédent, et les sources peu abondantes de mercure dans l'Arctique (Pacyna et Keeler, 1995) ne peuvent raisonnablement justifier ces niveaux élevés. Une partie de l'explication à ces observations est apportée par la mise en évidence, à Alert (82,5°N) au Canada, d'une déplétion atmosphérique des concentrations en mercure élémentaire gazeux : les « Mercury Depletion Events » (MDE) (Schroeder *et al.*, 1998).

Les MDE se caractérisent par une chute brutale et simultanée des concentrations en Hg° et en ozone pendant le printemps boréal (*cf.* figure II.1). Cette déplétion peut être très rapide et conduire à des niveaux en Hg° proches de zéro pendant plusieurs heures. Depuis les observations effectuées à Alert, les MDE ont été observés dans d'autres sites arctiques, à Barrow en Alaska (Lindberg *et al.*, 2001), à Ny-Ålesund au Svalbard (Berg *et al.*, 2001), à Station Nord au Groenland (Skov *et al.*, 2002), dans un site sub-arctique à Kuujjuarapik/Whapmagoostui au Québec (*cf.* figure II.1 et Poissant *et al.*, 2002) et enfin à Neumayer, une base côtière en Antarctique (Ebinghaus *et al.*, 2002b).

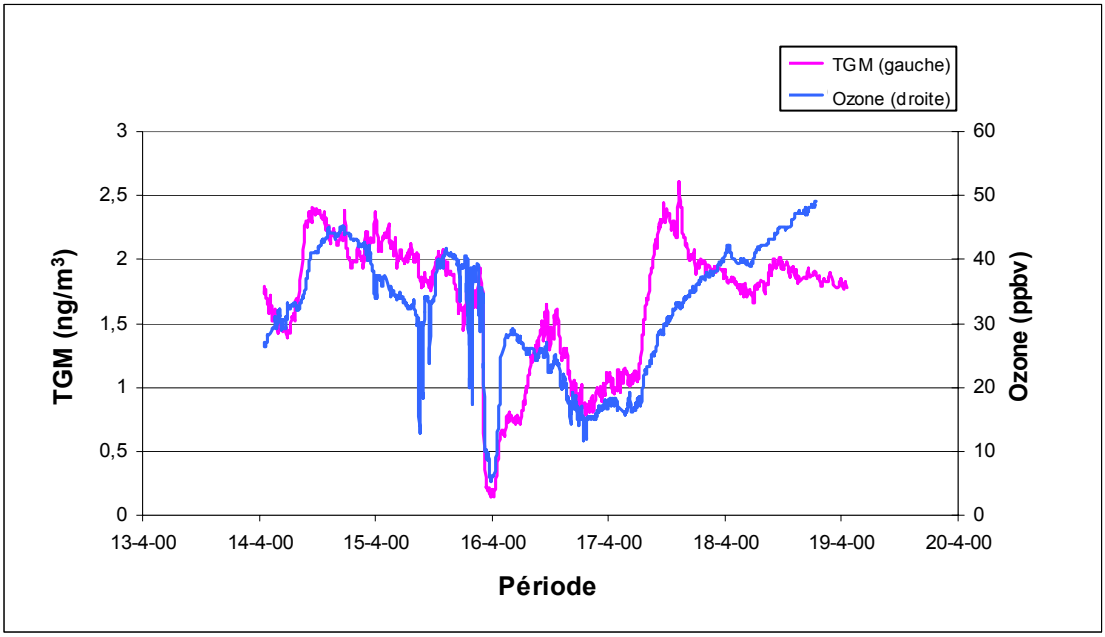


Figure II.1 *Illustration d'un « Mercury Depletion Event » à Kuujjuarapik/Whapmagoostui (55°N, 77°W, Canada) sur la côte Est de la Baie d'Hudson en avril 2000. La concentration en mercure total atmosphérique gazeux (TGM) exprimée en ng/m^3 est portée sur l'axe de gauche et la concentration en ozone (ppbv) à droite (d'après Poissant et al., 2002).*

Lindberg *et al.* (2002) proposent un mécanisme hypothétique à l'origine des MDE, qui fait intervenir des espèces halogénées radicalaires très réactives ($Br^{\bullet}/Cl^{\bullet}$ et/ou $BrO^{\bullet}/ClO^{\bullet}$) produites par une série de réactions chimiques homogènes et hétérogènes initiées par la lumière. Ce mécanisme requiert la présence de zones marines (pour la production de sels marins et d'halogénures), de surfaces gelées et de radiations solaires. En Antarctique et en Arctique, ces MDE semblent se dérouler de concert avec l'arrivée de masses d'air concentrées en $BrO^{\bullet}$, comme illustré sur la figure II.2 pour le MDE observé au Canada en 2000 (figure II.1).

Le schéma réactionnel des MDE proposé par Lindberg *et al.* (2002) est le suivant :

$$Br^{\bullet}/Cl^{\bullet} + O_3 \longrightarrow BrO^{\bullet}/ClO^{\bullet}$$

$$BrO^{\bullet}/ClO^{\bullet} + Hg^{\circ} \longrightarrow HgO + Br^{\bullet}/Cl^{\bullet}$$

$$et\,/\,ou$$

$$Hg^{\circ} + Br^{\bullet}/Cl^{\bullet} \longrightarrow HgBr_2/HgCl_2$$

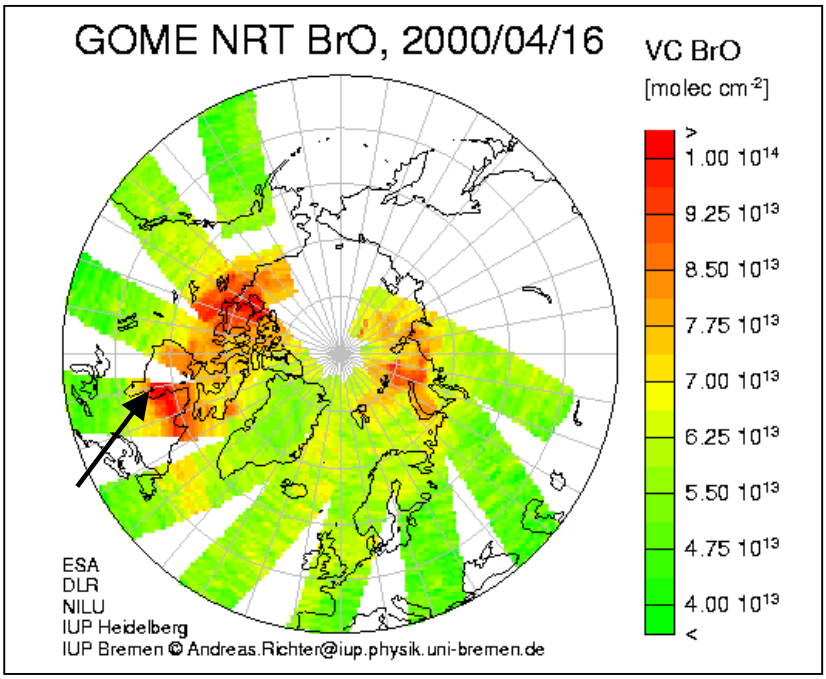


Figure II.2 *Illustration des concentrations troposphériques de BrO˙ dérivées de mesures satellites GOME le 16 avril 2000 (pour des informations complémentaires, voir Richter et al., 1998). Ce jour, un « Mercury Depletion Event » est observé (cf. figure II.1) sur la côte Est de la Baie d'Hudson à Kuujjuarapik. Ce site est repéré sur la carte par la flèche noire (Source : A. Richter, Université de Bremen, Allemagne).*

L'origine de ces MDE n'est pourtant pas élucidée. De nombreuses interrogations subsistent quant au mécanisme réactionnel, aux produits et vitesses des réactions, ou au rôle du manteau neigeux. Le rôle joué par les particules atmosphériques (origine, concentration ou distribution en taille) est également méconnu, mais il semble qu'elles aient une position centrale au sein des MDE (Gauchard *et al.*, 2003b; Gauchard *et al.*, 2003c).

Ainsi, les MDE conduisent à la production massive de mercure divalent gazeux, réactif, (jusqu'à 0,9 ng/m^3, Lindberg *et al.*, 2001) et/ou de mercure particulaire (~200 pg/m^3, Poissant *et al.*, 2002). Mais les teneurs mesurées de ces espèces ne suffisent pas à compenser la disparition du mercure élémentaire gazeux. Les raisons qui peuvent expliquer le fait que l'on ne boucle pas le bilan de masse du mercure au moment des MDE proviendraient d'une sous-estimation des concentrations en mercure particulaire (et le problème de collecte des particules les plus petites) et en mercure gazeux réactif (collecte préférentielle de $HgCl_2$). Par ailleurs, d'autres espèces seront éventuellement générées pendant les MDE sans que l'on puisse, à l'heure actuelle, les mesurer.

Néanmoins, les espèces divalentes produites lors des MDE se déposent rapidement sur les surfaces neigeuses présentes (*cf.* II.1.3) en une véritable pluie de mercure. Inévitablement, ces dépôts importants affectent les concentrations en mercure dans les neiges de surface (Lindberg *et al.*, 2002) : elles seront multipliées par un facteur 5 au moins selon l'étude de Lu *et al.* (2001). Les scientifiques à l'origine de ces observations s'accordent à dire, de manière intuitive, que le mercure ainsi déposé dans la neige affectera directement les écosystèmes arctiques. Ces déductions fournissent alors une explication rapide aux contaminations rapportées dans ces milieux. Ces conclusions hâtives font l'impasse sur les possibilités de transfert du mercure déposé dans la neige vers les milieux aquatiques et les sols, jusqu'aux organismes vivants. La dynamique du mercure dans le premier maillon de cette chaîne est si complexe et si peu connue que seules des études complètes de la réactivité du mercure dans le manteau neigeux peuvent éclairer dans un premier temps les processus de transfert.

II.2 Dynamique du mercure dans un manteau neigeux et ses interactions avec l'atmosphère, la glace et les autres milieux

II.2.1 L'importance du manteau neigeux pour la chimie atmosphérique

La neige est un milieu complexe partagé entre une phase gazeuse interstitielle, de la glace et parfois de l'eau liquide. Ce manteau est en perpétuelle évolution en raison d'un ensemble de processus physiques : le métamorphisme. Il offre en outre une large surface de glace sur laquelle un volume de l'atmosphère va pouvoir circuler. Ces surfaces d'échanges sont le siège idéal pour de nombreux processus physiques d'adsorption et de désorption de gaz traces par exemple (Legagneux *et al.*, 2002), et le support de réactions chimiques hétérogènes (Molina *et al.*, 1987). L'importance du manteau neigeux pour les processus chimiques est bien réelle en raison de la grande quantité de glace qu'il renferme comparée à l'atmosphère (Cabanes, 2002). Il recouvre en outre jusqu'à 50% des terres émergées de l'hémisphère nord pendant l'hiver (Robinson *et al.*, 1993). Si le mercure s'avère stocké dans cette réserve d'eau, son transfert au moment de la fonte vers les sols, les lacs et rivières ou tout autre milieu propice à la formation d'espèces organiques très toxiques, pourrait s'avérer alarmant pour les écosystèmes.

De nombreuses études récentes démontrent le rôle important joué par le manteau neigeux dans le cycle et la réactivité de divers composés atmosphériques (Dominé et Shepson, 2002).

Que ce soit au cours des phénomènes de déplétion de l'ozone (Barrie *et al.*, 1988) et l'implication d'espèces halogénées (Fan et Jacob, 1992; Tang et McConnell, 1996; Impey *et al.*, 1999), dans le cycle atmosphérique des oxydes d'azotes (Honrath *et al.*, 1999; Honrath *et al.*, 2000; Ridley *et al.*, 2000; Dibb *et al.*, 2002), le cycle des composés carbonylés (Hutterli *et al.*, 1999; Sumner et Shepson, 1999) ou bien celui du peroxyde d'hydrogène (Bales *et al.*, 1995), le manteau neigeux s'illustre comme un lieu clef, siège actif de processus physiques, chimiques et photochimiques.

II.2.2 Processus physico-chimiques impliquant le mercure dans un manteau neigeux

II.2.2.a La réactivité chimique

Contrairement aux milieux aquatiques, les études concernant la réactivité du mercure dans un manteau neigeux sont rares. Jusqu'alors, il était généralement admis que le mercure dans un manteau neigeux ne provenait que de la précipitation neigeuse. Aucune considération n'était faite sur son apport éventuel par l'atmosphère, qui est pourtant le réservoir en relation directe avec l'ensemble de sa surface et de son épaisseur.

Alors que nos travaux étaient déjà bien avancés, nous avons recensé deux études publiées sur la réactivité du mercure dans un manteau neigeux (Lalonde *et al.*, 2002; Lalonde *et al.*, 2003). La première étude fait part, au travers d'expériences réalisées sur de la neige collectée dans un parc proche de Québec (Canada), de la perte rapide de mercure divalent dans de la neige fraîchement tombée. Cette perte s'explique par une réduction photo-induite des espèces divalentes de mercure. La forme élémentaire ainsi produite est ensuite libérée vers l'atmosphère. L'étude la plus récente réalisée dans le même esprit (par la collecte d'échantillons de neige) montre d'une part le même phénomène, mais d'autre part fait l'hypothèse d'une réaction inverse oxydant le mercure élémentaire en mercure divalent.

Ces deux études révèlent l'existence de réactions d'oxydoréduction se déroulant dans un manteau neigeux. Cependant elles se résument à la collecte ponctuelle d'échantillons et leurs traitements en laboratoire dans des bouteilles. Aucune étude de la réactivité *in situ* et pour des manteaux neigeux variés (en hiver, au printemps) n'est proposée. Par ailleurs, la réactivité de la phase gazeuse interstitielle du manteau neigeux, qui est en étroite relation avec l'atmosphère, n'est pas non plus abordée, limitant ainsi les hypothèses sur les réactions et sur le transport de leurs produits.

Enfin, en ce qui concerne la réactivité chimique du mercure dans un manteau neigeux, il faut ajouter les travaux de Lindberg *et al.* (2002). Nous avons vu précédemment que ces auteurs proposaient un mécanisme chimique pouvant se dérouler à la surface du manteau neigeux ou de la banquise pour expliciter la réactivité du mercure pendant les MDE. Ils évoquent l'existence de réactions chimiques et photochimiques à l'interface neige/air sans entrer plus en détail dans le rôle exact joué par le manteau neigeux.

II.2.2.b Processus physiques à l'intérieur du manteau neigeux

De manière analogue aux autres gaz traces, le mercure sera certainement impliqué dans des cycles d'adsorption/désorption sur les surfaces ou pourra diffuser dans les volumes de la glace (Dominé et Shepson, 2002). Ces processus sont totalement méconnus à ce jour et nous n'avons recensé aucune étude concernant les interactions physiques existant entre les espèces mercurielles et la glace. Seule l'expérience récente de Bartels-Rausch *et al.* (2002) montre que Hg° est très faiblement adsorbé sur les surfaces de glace. Nous ne connaissons aucune donnée concernant sa solubilité et sa vitesse de diffusion dans la glace. Nous pouvons cependant conjecturer que Hg° sera faiblement présent à l'intérieur de la glace en raison de sa faible tendance à s'incorporer dans l'eau liquide. Les espèces divalentes plus réactives et plus solubles seront *a fortiori* présentes en plus grande quantité en surface et à l'intérieur des cristaux.

II.2.3 Les interactions entre l'atmosphère et le manteau neigeux

La manière la plus triviale d'incorporer le mercure dans un manteau neigeux est son dépôt par la précipitation neigeuse. Cependant, en sachant que sa composante majoritaire atmosphérique Hg° semble peu lessivée, les échanges en mercure gazeux entre l'atmosphère et le manteau neigeux sont à prendre en considération. De manière simplifiée, le mercure gazeux est transféré d'un milieu à l'autre par des processus de diffusion et de ventilation. La diffusion est un phénomène de transport relativement lent, contraint par les gradients de concentration et de température (Albert et Shultz, 2002). La ventilation est induite par l'écoulement turbulent du vent soufflant sur des surfaces rugueuses (Colbeck, 1989; Albert, 1993). Ce phénomène accroît le transfert des espèces chimiques et expose rapidement une grande partie du manteau neigeux à l'air atmosphérique (Albert et Shultz, 2002). En raison de

ces processus de transport, la concentration d'un gaz dans l'air de la neige sera en équilibre après un certain temps avec sa concentration atmosphérique, s'il n'interagit ni chimiquement, ni physiquement (adsorption) avec la neige. C'est le cas de CCl_4 notamment (Swanson *et al.*, 2002).

Nos connaissances en matière d'échanges entre le manteau neigeux et l'atmosphère sont peu étendues. De plus, seule la composante du flux neige/air est généralement étudiée. Un rapport canadien (Schroeder *et al.*, 2002) fait état de mesures réalisées à l'aide d'une chambre à flux dynamique (Poissant et Casimir, 1998) placée sur la surface du manteau neigeux. Les flux en Hg° provenant de la neige sont très faibles, inférieurs à 2 ng/m^2/h, mais leurs variations présentent une cyclicité similaire à celle de l'irradiation solaire journalière. Cette similitude s'expliquerait par la photoréduction de complexes de mercure divalent contenus dans la neige de surface. Les travaux de Steffen *et al.* (2002) montrent que le manteau neigeux se comporte en certaines circonstances comme une source de mercure vers l'atmosphère. Enfin, certains auteurs supposent que la fonte d'un manteau neigeux provoquerait, par le dégazage de Hg°, des concentrations atmosphériques en mercure gazeux plus élevées (Lindberg *et al.*, 2001).

II.2.4 Les interactions entre la neige et la glace ou comment relier les concentrations en mercure dans la glace aux niveaux atmosphériques

L'étude de la composition chimique de la glace s'accumulant depuis des milliers d'années sur les calottes polaires permet d'accéder aux informations sur la composition atmosphérique préindustrielle et ses réponses aux changements climatiques (*e.g.* Chappellaz *et al.*, 1990). De même, l'étude de la concentration en métaux lourds dans les glaces arctiques ou antarctiques (Boutron et Patterson, 1986; Hong *et al.*, 1996; Planchon *et al.*, 2003) a révélé l'impact des activités anthropiques sur la composition de notre atmosphère. Il n'est pas simple de relier la composition chimique de la glace et de la neige à celle de l'atmosphère au moment de la précipitation, car la neige est soumise à un nombre important de contraintes physiques et chimiques altérant ses caractéristiques initiales. Cette fonction de transfert air/neige/glace peut être simple quand on étudie les métaux peu réactifs et incorporés avec les particules d'aérosols : l'incorporation se fait en règle générale de manière définitive si l'aérosol transportant le métal ne subit pas de fractionnement. Pour les composés gazeux comme le mercure, qui sont transformés chimiquement, la fonction de transfert devient plus complexe.

Elle exige une étude très fine des processus physiques et chimiques dans chaque milieu et une bonne connaissance des interactions existant entre l'atmosphère, le manteau neigeux, le névé et la glace.

Les études portant sur le mercure contenu dans les neiges et glaces anciennes sont restreintes, si l'on fait abstraction de celles biaisées par une contamination de l'échantillon par l'expérimentateur et les procédures analytiques. La mesure du mercure dans ces milieux fait en effet face à un challenge analytique nécessitant de mesurer des concentrations en mercure ionique parfois inférieures à 10^{-12} g par g de neige (Dick *et al.*, 1990; Sheppard *et al.*, 1991).

Des mesures effectuées sur des carottes de glaces antarctiques provenant des 30 000 dernières années montrent que les concentrations en mercure pour les glaces les plus récentes sont inférieures à 0,5 pg/g (Vandal *et al.*, 1993). Un maximum de 2 pg/g est atteint lors du dernier maximum glaciaire (il y a 18 000 ans). Les travaux réalisés sur des neiges du Groenland du siècle dernier montrent des niveaux de mercure compris entre 0,05 et 2 pg/g (Boutron *et al.*, 1998). Citons également deux études très récentes. La première fait part d'un enregistrement sur 270 ans des concentrations de mercure dans des carottes de glace forées sur un glacier du Wyoming (Etats-Unis) (Schuster *et al.*, 2002). La seconde étude présente les enregistrements en Hg^{2+} et méthylmercure dans la carotte du Col du Dôme (4250 m, Massif du Mont Blanc, France). Les échantillons analysés (années 1885 à 1990) révèlent des concentrations en Hg^{2+} entre 0,36 et 1,80 pg/g et en $MeHg^{+}$ entre 0,25 et 3,96 pg/g. Les valeurs les plus élevées sont obtenues pour des échantillons de 1965 (Jitaru *et al.*, 2003b).

Toutefois, le mercure n'est pas inerte chimiquement une fois incorporé dans un manteau neigeux. Se pose donc la question de la représentativité de l'information contenue dans les neiges et glaces anciennes. Si l'on veut coupler ces informations aux concentrations atmosphériques existant au moment de la précipitation, il est nécessaire d'étudier, dans un premier temps, la dynamique du mercure dans la neige afin d'établir ensuite la fonction de transfert air/neige/glace.

II.2.5 Les interactions entre la neige et les autres milieux suite à la fonte de ce réservoir

Le manteau neigeux est un réservoir tampon entre l'atmosphère et d'autres milieux (sols, étendues d'eau douce, écosystèmes). Il bénéficie d'apports atmosphériques parfois très abondants en Arctique et constitue un maillon clef dans la chaîne de transfert depuis

l'atmosphère vers les écosystèmes. Son rôle exact est une grande inconnue au sein du cycle du mercure. Selon certaines études citées précédemment, une part du réservoir mercuriel présent dans la neige va rejoindre l'atmosphère. Mais ces études sont loin d'être représentatives de tous les manteaux neigeux d'un point de vue spatial et aussi temporel. En effet, la période de fonte est un moment crucial dans la vie d'un manteau neigeux. C'est à ce moment-là que les espèces chimiques ont la possibilité d'être transférées et disséminées dans les écosystèmes. Ce phénomène est d'ailleurs accentué par l'expulsion de la neige de certaines espèces ioniques (le « ionic pulse ») au début de la fonte (Bales *et al.*, 1993).

La problématique est donc de taille pour ce composé toxique, facilement assimilable sous forme ionique par les êtres vivants. Le transfert du mercure via les eaux de fonte vers les écosystèmes s'avère préoccupant dans les zones arctiques, où les MDE enrichissent considérablement le contenu en mercure des neiges de surface. De plus, la fonte intervient à un moment où les écosystèmes arctiques sont particulièrement fragiles et sensibles à l'intrusion massive d'un polluant. Seules des études sur le comportement du mercure au moment de la fonte du manteau neigeux peuvent éclairer les processus de transfert entre les milieux. Ce serait également un moyen de quantifier l'importance de ces échanges et de mettre en évidence l'éventuelle contamination des écosystèmes par les eaux de fonte.

II.3 Positionnement de notre étude dans le cadre des connaissances actuelles et des lacunes soulevées précédemment

Au travers de l'état des connaissances dressé précédemment, il apparaît clairement que le rôle de la cryosphère dans le cycle global du mercure est peu connu. De plus, les interactions air/neige et la réactivité du mercure au sein d'un manteau neigeux sont des aspects particulièrement obscurs.

Sur ce dernier point, de nombreuses questions nous viennent à l'esprit :

- Quelles sont les transformations chimiques possibles du mercure dans la neige ? Sont-elles propres au manteau neigeux ?
- Quels sont les moteurs de la réactivité du mercure ? La composition chimique, l'irradiation solaire y jouent-elles un rôle central ?
- Quelles sont les interactions physiques entre la neige et le mercure ?
- Le manteau neigeux est-il un puits ou une source atmosphérique de mercure et quel est son impact sur le réservoir atmosphérique ?

- L'information contenue dans les carottes de glace est-elle transposable à la concentration en mercure dans la neige au moment de son dépôt ?
- Que devient le mercure une fois présent dans la neige ? Rejoint-il l'atmosphère ou est-il transféré vers les écosystèmes lors de la fonte des neiges ? Les MDE sont-ils donc à l'origine d'une contamination des écosystèmes arctiques ?

Finalement ces questions semblent s'articuler autour d'une thématique commune : la dynamique du mercure dans un manteau neigeux et son implication dans le cycle global dans l'environnement.

Nous avons voulu répondre à cette question en explorant cette dynamique, non pas par une étude à l'interface air/neige (et l'utilisation de chambre à flux) ou bien *a posteriori* (traitement d'échantillons collectés), mais par une étude *in situ* du manteau neigeux. L'originalité de cette étude réside dans l'emploi d'un nouvel outil permettant la mesure du mercure à l'intérieur d'un manteau neigeux, mais aussi par l'organisation expérimentale de ce travail. Il propose en effet des observations sur des neiges d'origines variées et à des périodes différentes de l'année : à la fin de l'hiver polaire en période d'ensoleillement faible, au printemps avec un ensoleillement plus conséquent et au début de la fonte des neiges. Pour mieux appréhender les paramètres clés impliqués dans nos expériences sur le terrain, il nous a paru également nécessaire de mener un travail en laboratoire permettant de récréer un système atmosphère-manteau neigeux. Ainsi, en contrôlant certains facteurs environnementaux (température, irradiation, nature de la neige), nous avons eu l'opportunité de vérifier et de préciser les hypothèses faites lors des observations en conditions réelles.

Avant de développer notre discussion sur les résultats obtenus grâce aux travaux expérimentaux, il est indispensable de décrire les outils nécessaires à ces études. Ainsi, le chapitre suivant expose les moyens analytiques utilisés pour la mesure du mercure en phase aqueuse et en phase gazeuse. Le développement et l'application de ces outils aux mesures dans les manteaux neigeux y sont plus particulièrement détaillés.

Chapitre III Méthodes d'analyse du mercure en phase gazeuse et aqueuse. Développement analytique et applications aux mesures dans un manteau neigeux.

Le mercure est présent à de très faibles concentrations dans l'air et dans la neige. Sa mesure nécessite donc la mise en œuvre de moyens analytiques spécifiques. Nous décrivons dans ce chapitre les outils indispensables à des mesures fiables de mercure, présent à l'état de traces en phase gazeuse et aqueuse. Nous avons utilisé ces instruments, moyennant quelques précautions ou modifications, pour des mesures dans les milieux particuliers que sont la neige et la glace.

Les instruments appropriés ne sont pas tous disponibles au sein du Laboratoire de Glaciologie et Géophysique de l'Environnement (LGGE). Grâce à des collaborations internationales (Belgique, Canada, Allemagne et Danemark), nous avons cependant pu bénéficier d'outils analytiques complémentaires et supplémentaires. Nous traitons également dans ce chapitre d'un nouveau dispositif développé au cours de cette thèse. Cet outil permet le prélèvement et l'analyse du mercure gazeux dans l'air interstitiel du manteau neigeux. La description de ce système, de ses possibilités analytiques et des premiers tests effectués en conditions réelles en milieu polaire font l'objet d'un article publié et présenté en fin de chapitre.

En revanche, nous ne décrivons pas ici les outils analytiques utilisés au cours de ce travail pour la détermination des espèces ioniques (chromatographie ionique) et de divers composés atmosphériques (ozone, oxydes d'azote, etc.). Ils ont déjà fait l'objet de nombreuses descriptions dans des articles scientifiques, actes de congrès et thèses.

III.1 Détermination des espèces du mercure dans l'atmosphère

III.1.1 Définition des différentes fractions gazeuses mesurables

Les analyseurs de mercure gazeux que nous allons décrire ci-après utilisent une technique de collecte par amalgamation sur piège en or. Un filtre en téflon (< 0,5 µm) est généralement adjoint en amont de ce piège en or afin d'éliminer les composés particulaires. Toutes les espèces gazeuses du mercure présentes dans l'atmosphère seront donc susceptibles d'être amalgamées donnant ainsi une mesure de la fraction gazeuse totale du mercure atmosphérique, appelée aussi « Total Gaseous Mercury » (TGM). En l'absence de Mercury Depletion Events (*cf.* II.1.4, p.51), le TGM correspond approximativement à la concentration en Hg°, qui est l'espèce gazeuse majoritaire dans l'atmosphère.

La mesure spécifique des espèces gazeuses divalentes ($HgCl_2$ par exemple) nécessite l'emploi de méthodes parallèles d'analyse et de collecte (Sheu et Mason, 2001; Stratton *et al.*, 2001). Ces méthodes – l'utilisation de dénudeurs KCl par exemple – donnent une mesure de la concentration en « Reactive Gaseous Mercury » (RGM). Ces espèces sont très réactives et ont tendance à s'adsorber sur les surfaces présentes (Landis *et al.*, 2002). A basse température, en milieu polaire par exemple, elles condenseront certainement et seront perdues dans les lignes de prélèvement (Lindberg *et al.*, 2002). Dans ces conditions, l'emploi d'une ligne chauffée est requis pour prélever ces espèces (Temme *et al.*, 2003). Contrairement aux techniques éprouvées de mesures de Hg° dans l'atmosphère, la détermination du RGM est encore imprécise. D'une part, les méthodes analytiques, qu'elles soient automatiques ou manuelles, collectent préférentiellement $HgCl_2$ (Landis *et al.*, 2002). Elles ne donnent donc qu'une idée biaisée et inférieure des concentrations en mercure divalent atmosphérique. D'autre part, la proportion de composés divalents du type HgXY (X, Y pouvant être Br^-, Cl^-, OH^-, etc.) est inconnue et de ce fait, la véritable spéciation du mercure atmosphérique est indéterminée. Enfin, des études comparatives montrent la grande disparité des mesures entre instruments et entre méthodes analytiques (Schroeder *et al.*, 2003).

A ce jour, seules les techniques de mesure du TGM et de Hg° sont fiables et les appareils permettant une mesure de routine de ces espèces sont nombreux. Ils utilisent pour la plupart les techniques de spectrophotométrie d'absorption atomique ou de fluorescence atomique en vapeur froide.

III.1.2 Mesure du TGM par spectrophotométrie d'absorption atomique vapeur froide (CVAAS). Principe de l'analyseur Gardis.

III.1.2.a Principe analytique du Gardis

L'analyseur de mercure gazeux Gardis (Lituanie) est un appareil portable et automatisé, qui permet la détermination en routine et avec un pas de temps réduit (inférieur à 5 minutes) des concentrations atmosphériques en TGM (Urba *et al.*, 1995).

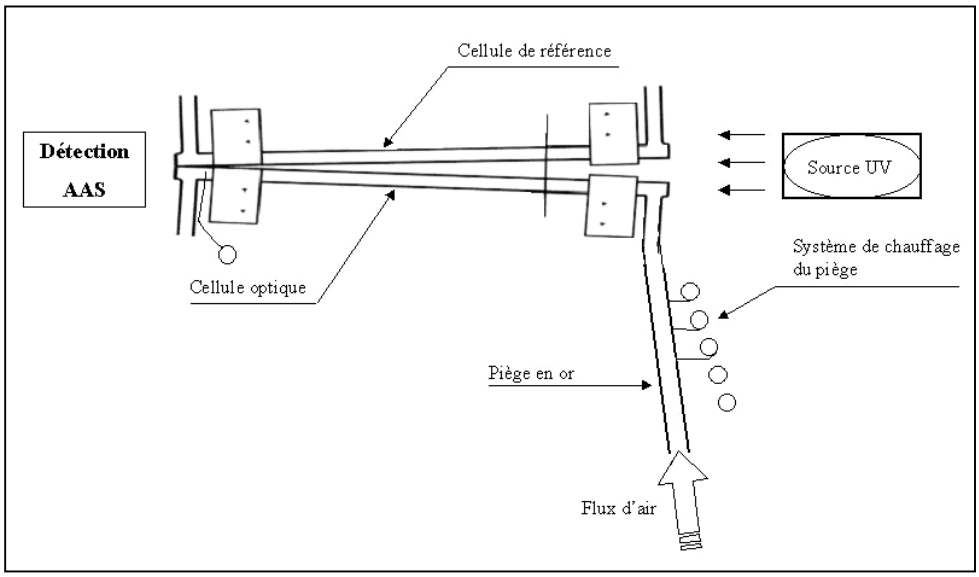


Figure III.1 *Schéma de la ligne analytique de l'analyseur de mercure gazeux Gardis.*

Le principe analytique du Gardis est illustré sur la figure III.1. L'air ambiant est aspiré pendant la durée souhaitée (typiquement 5 minutes) par l'intermédiaire de la pompe interne de l'appareil. Le débit couramment utilisé est de 1 l/min mais il est facilement modifiable en fonction des conditions expérimentales. L'air aspiré circule alors sur un ou deux pièges en or sur lesquels le mercure gazeux est amalgamé. Le piège en or est ensuite porté à une température de 650°C environ, libérant ainsi le mercure sous forme élémentaire. Un flux d'air ambiant (0,2 l/min) le conduit vers la cellule de mesure. La masse de mercure présente dans l'échantillon gazeux est finalement détectée par spectrophotométrie d'absorption atomique à la longueur d'onde de 253,7 nm. Cette méthode est communément appelée spectrophotométrie d'absorption atomique en vapeur froide (« Cold Vapor Atomic Absorption Spectrophotometry » en anglais ou CVAAS).

Ce système a une limite de détection absolue de 0,2 pg de mercure. Un couplage avec un ordinateur portable permet la programmation des intervalles et des durées d'échantillonnage ainsi que l'acquisition des données. La calibration se fait au moyen d'injections de masses connues de vapeurs de mercure élémentaire.

III.1.2.b Applications et exemples d'utilisation du Gardis

Au cours de ce travail de thèse, nous avons utilisé deux analyseurs Gardis pour des applications variées. Nous avons réalisé des mesures de TGM en atmosphère de fond (dans les Alpes (Dommergue *et al.*, 2001a), au Canada et au Groenland par exemple) et en atmosphère urbaine à Grenoble (*cf.* Annexe B) et à Champ sur Drac. Le site de Champ sur Drac a fait l'objet d'un suivi du TGM atmosphérique sur une période d'une année grâce à des campagnes intensives de 15 jours effectuées à chaque saison. Cette période de mesure a permis de tester nos systèmes analytiques en conditions intensives et de les préparer à des utilisations ultérieures de terrain. Le compte rendu de cette campagne, l'analyse et l'interprétation des données et la discussion sur l'impact et l'importance des sources anthropiques de mercure à Champ sur Drac sont publiés dans l'article « *Influence of anthropogenic sources on total gaseous mercury variability in Grenoble suburban air (France),* ***Dommergue A., C.P. Ferrari, F. Planchon and C.F. Boutron,*** *Science of the Total Environment 297*, 203-213, 2002. Cet article est proposée en annexe C.

Nous avons également utilisé ces analyseurs lors de mesures de mercure gazeux dans la phase interstitielle des nuages sur le site du Puy de Dôme (Dommergue *et al.*, 2001b). Enfin, cet analyseur a été appliqué, nous le verrons dans les parties suivantes, à la mesure du mercure en phase liquide (Ferrari *et al.*, 2000) et à celle du mercure présent dans l'air interstitiel du manteau neigeux (article 1, p.71).

III.1.3 Mesure du TGM par spectrophotométrie de fluorescence atomique vapeur froide (CVAFS). Principe de l'analyseur Tekran.

Le Tekran (Canada) modèle 2537A (Schaedlich et Schneeberger, 1997) est également un analyseur entièrement automatisé, utilisant la technique d'amalgamation en vapeur froide décrite précédemment. Il diffère du Gardis par la présence de deux voies parallèles de pièges en or permettant d'effectuer un monitorage véritablement continu du TGM, c'est-à-dire sans

le temps de latence nécessaire au refroidissement des pièges. Il est alimenté par un flux d'argon et la détection du mercure est assurée par spectrophotométrie de fluorescence atomique. Ces spécificités lui confèrent une meilleure sensibilité que la technique d'absorption atomique. Il possède en outre une source interne de calibration, qu'il est cependant nécessaire de calibrer à son tour par des injections de vapeurs de mercure. L'encombrement relativement important et la nécessité d'employer de l'argon sont les deux principaux inconvénients de cet analyseur lors d'une utilisation en campagne de terrain requérant fonctionnalité et mise en action rapide.

Cet instrument a été mis à notre disposition par nos collègues étrangers et utilisé au cours des campagnes de mesures au Groenland et au Canada (ch. IV et V), et lors des expériences en chambre à flux de laboratoire (ch. VII).

Les analyseurs Gardis et Tekran fournissent des mesures très fiables du mercure gazeux atmosphérique. Utilisés par la majorité des équipes internationales impliquées dans la mesure du TGM, ils ont été comparés au cours de nos travaux, mais aussi dans le cadre de campagnes d'intercomparaisons. Les résultats produits reflètent un excellent accord entre les deux instruments (Schroeder *et al.*, 1995; Ebinghaus *et al.*, 1999a).

III.2 Détermination des espèces du mercure dans un manteau neigeux

III.2.1 Définition des différentes fractions du mercure mesurées en phase aqueuse

Nous allons inventorier quelques techniques efficaces pour l'analyse et la détermination du mercure réactif, total et organique dans des échantillons de neige.

La fraction du mercure réactif (Hg_R) désigne usuellement les complexes de mercure inorganique, réactifs, et facilement réductibles par l'action chimique du chlorure stanneux $SnCl_2$ (Bloom et Crecelius, 1983). Une mesure de Hg_R nous donnera donc les concentrations en complexes tels que $HgCl_2$, $HgNO_3$, $Hg(OH)_2$, etc.

La fraction du mercure total (Hg_T) implique une détermination totale des espèces mercurielles ioniques présentes en phase aqueuse, qu'elles soient réactives ou non, organiques ou inorganiques. Cette mesure nécessite l'oxydation préalable par BrCl de l'échantillon (*cf.* figure III.2).

Enfin, une seule méthode présentée dans cette partie caractérise une espèce organique présente en solution : le méthylmercure ($MeHg^+$).

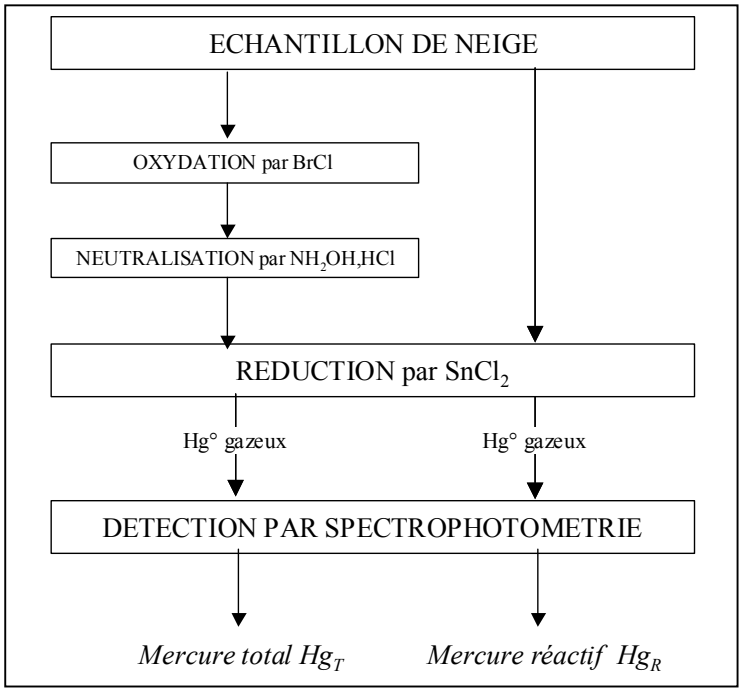


Figure III.2 *Schéma analytique employé dans la détermination du mercure réactif et total en solution.*

III.2.2 La mesure de la spéciation du mercure (Hg_R, Hg_T et $MeHg^+$) en phase aqueuse. Applications à la neige.

III.2.2.a Collecte et traitement des échantillons de neige

A l'instar des techniques de prélèvement et de traitement des échantillons pour la détermination des métaux lourds traces comme le plomb ou le zinc (Boutron, 1990), des techniques dites « propres » sont recommandées pour la manipulation et la collecte d'échantillons en vue de leur analyse en mercure. Les protocoles détaillés de Quémarais et Cossa (1995) et de l'USEPA (1999) reprennent ces méthodes pour la mesure du mercure, sans pour autant en justifier, par des tests, leur bien-fondé et leur efficacité. Alors que les propriétés physico-chimiques du mercure divergent par bien des égards de celles des autres métaux, nous pensons que seule une étude approfondie – et ce n'était pas l'objet de ce travail – pourrait réellement évaluer et estimer les précautions nécessaires à prendre pour analyser des traces de mercure en phase aqueuse. De ce fait, nous avons utilisé les protocoles existant

déjà pour les autres métaux avec quelques modifications substantielles, comme l'utilisation de filtres à charbon actif dans les hottes de filtration notamment (Ferrari *et al.*, 2000).

Lors de la collecte d'échantillons de neige de surface et dans des puits, nous avons adopté des techniques de prélèvements propres dans les Alpes, au Groenland ou dans l'Arctique canadien. Ainsi, le port de combinaison intégrale non émissive de poussières (ou de blouses utilisées dans les salles sans poussière) et l'utilisation de gants neufs et jetables en polymères étaient impératifs au cours de l'échantillonnage. Pour collecter la neige de profondeur, il était nécessaire de creuser des puits. Une paroi propre était réalisée à l'aide d'outils en polyéthylène (PE) et en téflon polytétrafluoroéthylène (PTFE) lavés selon des protocoles de décontamination rigoureux. Les échantillons étaient ensuite prélevés en insérant les bouteilles horizontalement dans la paroi propre du puits.

Les bouteilles recevant les échantillons sont généralement en polyéthylène basse densité (LDPE) ou en téflon PTFE et d'une contenance de 1 litre. Elles sont lavées suivant le protocole décrit en détail dans Boutron *et al.* (1990), qui requiert l'usage d'eau ultra-pure et de bains chauffés d'acide nitrique. Toutes les étapes de lavage et de préparation du matériel d'échantillonnage sont réalisées en salle sans poussière.

Une fois collectés, les échantillons sont placés dans des sacs en PE doubles ou triples hermétiquement clos et stockés congelés dans le noir. Avant l'analyse, les échantillons sont fondus à température ambiante sous hotte sans poussière (classe 100). Notons enfin que tous les réactifs et l'eau utilisés sont adaptés à la mesure des traces de mercure. A ce titre, leurs concentrations en mercure sont négligeables et ne contribuent pas à la contamination de l'échantillon (Ferrari *et al.*, 2000).

Les méthodes employées pour l'analyse du mercure dans ces échantillons sont décrites dans la partie suivante.

III.2.2.b Principales méthodes analytiques

♦ *Méthode de bullage et préconcentration sur piège en or*

La détermination de la concentration en mercure réactif dans un échantillon de neige préalablement fondue est effectuée en additionnant d'abord du chlorure stanneux ($SnCl_2$). Les complexes de mercure réactif (Hg_R) sont alors réduits en mercure élémentaire. Ensuite, le mercure élémentaire est dégazé par le bullage de la solution et piégé sur un ou plusieurs éléments en or (sable, laine, copeaux, etc.). Après chauffage des pièges (T > 650°C), le

mercure élémentaire libéré est détecté par spectrophotométrie de fluorescence ou d'adsorption atomique à 253,7 nm (Fitzgerald et Gill, 1979; Bloom et Crecelius, 1983; Bloom et Fitzgerald, 1988).

Pour déterminer les concentrations en mercure total, nous employons une étape préliminaire d'oxydation par BrCl et de neutralisation par (NH_2OH, HCl), avant la réduction par le chlorure stanneux (*cf.* figure III.2). L'utilisation de BrCl permet de dissocier les complexes de mercure plus solidement liés (HgS par exemple).

Au LGGE, nous avons utilisé cette technique en couplant un réacteur en téflon pour le bullage de la solution, et un analyseur Gardis (*cf.* III.1.2.a) faisant office à la fois de piège en or et de spectrophotomètre d'adsorption atomique. Le bullage était effectué sous flux d'air purifié par des filtres en or et à charbon actif. Une description détaillée du système et des mesures réalisées est disponible dans Ferrari *et al.* (2000) et Dommergue (2000).

Nos collègues canadiens d'Environnement Canada ont utilisé une méthode au principe analytique équivalent (Quémarais et Cossa, 1995) pour déterminer les concentrations en mercure dans les échantillons de neige de surface collectés à Kuujjuarapik/Whapmagoostui (Canada) (*cf.* article 5, p.141). Elle diffère de la méthode décrite précédemment par l'utilisation d'un piège en or externe, d'un flux d'azote, d'un réacteur de bullage de plus grand volume et de la détection par spectrophotométrie de fluorescence atomique.

♦ *"Flow injection Mercury system (FIMS 100, Perkin Elmer)"*

Cet outil analytique présent au LGGE reprend les principes décrits précédemment. Il a l'avantage d'être en grande partie automatisé, ce qui réduit considérablement les temps d'analyse et les sources de contaminations dues aux manipulations des échantillons. Brièvement, l'échantillon et les réactifs sont conduits dans des boucles de diamètres réduits par pompage péristaltique jusqu'à une chambre de séparation gaz/liquide. Un flux d'argon transporte les vapeurs de mercure élémentaire à l'unité d'amalgamation (piège en or et platine et chauffage à 600°C environ), puis dans une cellule de quartz. La masse de mercure provenant de l'échantillon est mesurée par spectrophotométrie d'absorption atomique. Une description complète du système et de ces applications est donnée dans Mc Intosh et Welz (1997).

♦ *Multicapillary gas chromatography with inductively coupled plasma time-of-flight mass spectrometry (MCGC-ICP-TOFMS)*

Cette méthode de pointe donne une mesure à la fois des concentrations en mercure inorganique divalent Hg^{2+} et en méthylmercure $MeHg^{+}$ dans un échantillon liquide. Les espèces ioniques du mercure sont dérivées *in situ* en utilisant $NaBEt_4$ dans un système d'injection PTI (« Purge and Trap Injection »), puis séparées par chromatographie gazeuse avec une colonne multicapillaire. Un flux d'hélium conduit les espèces dans la torche à plasma où elles sont atomisées et ionisées. Un champ électromagnétique sépare alors les composés en fonction de leur rapport masse/charge, qui sont ensuite collectés. De plus amples informations sur ce système sont disponibles dans Leenaers *et al.* (2002), Jitaru *et al.* (2003a) et Jitaru (2003b). Au cours de ces travaux, cette méthode s'est avérée très performante pour la mesure de la spéciation en mercure de certains échantillons du Groenland et du Canada (ch. IV et VI).

Quel que soit le substrat dans lequel on envisage de mesurer le mercure, les méthodes analytiques sont nombreuses. Nous n'avons ici répertorié que les méthodes couramment employées pour la détection de traces de mercure dans des échantillons de neige. Mais un manteau neigeux ne contient pas uniquement du mercure ionique dissous dans la phase aqueuse, il contient également une grande quantité d'air recelant des composés gazeux. C'est la détermination de ces composés dans l'air de la neige qui a mobilisé tout particulièrement notre attention dans cette thèse.

III.2.3 La mesure du mercure élémentaire gazeux présent dans l'air interstitiel du manteau neigeux

III.2.3.a Présentation de l'article 1

L'étude du mercure gazeux dans l'air interstitiel de la neige présente l'intérêt de se focaliser sur la composante majoritaire du mercure dans l'atmosphère, en relation étroite avec la neige par le biais des échanges gazeux. De plus, une telle étude donne l'occasion de suivre en temps réel la réactivité du mercure, sa consommation ou sa production, ce qui n'est pas possible lorsque l'on étudie uniquement la fraction ionique du mercure en phase aqueuse. Des

études de composés présents dans l'air du manteau neigeux ont été réalisées avec succès pour l'ozone par exemple (Albert *et al.*, 2002) ou le peroxyde d'hydrogène H_2O_2 (Bales *et al.*, 1995), mais jamais à notre connaissance pour le mercure.

C'est pourquoi, grâce au développement d'un nouvel instrument, nous avons souhaité étudier de façon originale la dynamique du mercure gazeux à l'intérieur même d'un manteau neigeux.

Nous avons donc conçu au LGGE, le « Gaseous Mercury in Interstitial Air in Snow » (GAMAS), un instrument léger, facile d'utilisation en conditions extrêmes, à la réponse fiable et rapide, et destiné au prélèvement et à la mesure du mercure gazeux dans l'air du manteau neigeux.

Le GAMAS est constitué de plusieurs tubes en fibre de verre de diamètres réduits, munis à leur extrémité d'une tête en téflon percée de deux orifices permettant le passage d'air (*cf.* figure 1, article 1). A l'intérieur de ces parties en téflon sont placées des sondes Pt 100 (Honeywell Control System) qui mesurent la température de la neige avec une précision de ± 0,5°C. En connectant ces tubes à un analyseur de mercure gazeux Gardis, l'air du milieu est aspiré et conduit par des lignes en téflon jusqu'au système analytique de l'analyseur. En insérant ces sondes à différentes profondeurs dans le manteau neigeux, nous obtenons ainsi des profils verticaux de températures et de concentrations en mercure élémentaire gazeux présent dans l'air de la neige. Nous avons testé ce système aux mois de février et mars 2002 à Station Nord (81°36'N) sur la côte nord-est du Groenland (*cf.* figure 2 et figure 3, article 1) à la fin de l'hiver polaire. Cette campagne de mesure s'insérait dans le cadre du projet CHIMERPOL (IPEV) qui est décrit dans l'annexe D. En pratique, nous avons inséré les sondes tous les 20 cm de profondeur dans le manteau neigeux, depuis 20 cm jusqu'à 120 cm sous la surface. La description de l'aire de prélèvement est donnée sur la figure 4 de l'article 1. A chaque profondeur, nous avons mesuré la concentration en mercure gazeux présente dans des volumes d'air compris entre 5 et 15 litres. 3 réplicats de mesures étaient ainsi réalisés.

Cette méthode de prélèvement possède cependant certains inconvénients, comme par exemple l'incertitude sur l'origine de l'air aspiré. Dans un manteau neigeux, l'air peut suivre en effet des trajets complexes. Ainsi, l'air aspiré par la sonde ne provient pas forcément du volume entourant celle-ci mais il peut être prélevé plus loin. De plus, le fait d'aspirer de l'air avec un débit de 1 l/min provoque une ventilation artificielle du manteau neigeux. L'air aspiré à une profondeur donnée est alors mélangé avec celui provenant de l'atmosphère au-dessus du

manteau. Les sources d'artefacts dans les mesures d'air interstitiel sont également développées dans l'article 5 (p.141).

L'article suivant présente les profils verticaux de températures et de concentrations en mercure gazeux interstitiel pour les jours du 25 février, 27 février, 1er mars et 2 mars 2002. Ces jours-là, les températures sont comprises entre –33°C et –37°C en surface pour atteindre les valeurs les plus hautes (–13°C) à 120 cm au fond du manteau neigeux (figure 5, article 1). Les concentrations en mercure élémentaire gazeux sont situées aux environs de 1,50 ng/m^3 dans l'atmosphère et décroissent exponentiellement avec la profondeur dans l'air du manteau neigeux (table 1 et figure 6, article 1). Ainsi, à 40 cm de profondeur, les concentrations n'atteignent plus que la moitié des niveaux atmosphériques, et à 120 cm, elles ne sont plus que de l'ordre de 0,1 ng/m^3. Par ailleurs, les concentrations dans les couches de surface montrent une plus grande variabilité, car ces couches sont très sensibles aux changements météorologiques et à l'action du vent notamment.

Le profil vertical du mercure dans l'air de la neige peut être expliqué par des processus d'oxydation du mercure élémentaire en mercure divalent par des espèces halogénées très réactives. Cette hypothèse ainsi que l'ensemble des profils verticaux réalisés à Station Nord sont présentés dans l'article 2 du chapitre suivant.

III.2.3.b Article 1 : First investigation of an original device dedicated to the determination of gaseous mercury in interstitial air in snow

Anal Bioanal Chem (2003) 375 : 106–111
DOI 10.1007/s00216-002-1643-x

ORIGINAL PAPER

Aurélien Dommergue · Christophe P. Ferrari
Claude F. Boutron

First investigation of an original device dedicated to the determination of gaseous mercury in interstitial air in snow

Received: 21 June 2002 / Revised: 4 September 2002 / Accepted: 11 October 2002 / Published online: 14 November 2002
© Springer-Verlag 2002

Abstract The GAMAS (gaseous mercury in interstitial air in snow) instrument developed in our laboratory is a new device devoted to sampling and determination of gaseous mercury concentration in interstitial air in snow. Sampling probes inserted in the snowpack, coupled with a Gardis mercury vapour analyser, provide reliable and original data of vertical profiles of both snow temperature and gaseous mercury concentration at several depths in a snow mantle. This instrument has been tested successfully in Station Nord in Greenland in February–March 2002. A description of this instrument, of the sampling area and its setting up is presented with precise details. Illustrations of the first investigations are given showing a rapid decrease of gaseous mercury concentration simultaneously with depth. A concentration of 0.10 ng/m^3 is reached at 120 cm depth. It may be the result of fast oxidation processes occurring within the snowpack.

Gaseous mercury behaviour in the snowpack is a central parameter to elucidate the fate of deposited mercury after mercury depletion events in polar regions. With our new device, we have now the opportunity to determine this key parameter.

Keywords Gaseous mercury · Interstitial air in snow · New instrument · Air/snow exchanges · Arctic

A. Dommergue (✉) · C.P. Ferrari (✉) · C.F. Boutron
Laboratoire de Glaciologie et Géophysique
de l' Environnement du CNRS,
54 rue Molière, BP 96, 38402 Saint Martin d'Hères, France
e-mail: dommerg@lgge.obs.ujf-grenoble.fr
e-mail: ferrari@lgge.obs.ujf-grenoble.fr

C. P. Ferrari
Institut des Sciences et Techniques de Grenoble,
Université Joseph Fourier,
28 Avenue Benoît Frachon, BP 53, 38041 Grenoble, France

C. F. Boutron
Unités de Formation et de Recherche de Mécanique
et de Physique, Université Joseph Fourier
(Institut Universitaire de France), Domaine Universitaire,
BP 68, 38041 Grenoble, France

Introduction

Unlike most metals, mercury is present in the atmosphere mainly in its gaseous and elemental state Hg° [1]. Owing to a low aqueous solubility and a relatively weak chemical reactivity, the atmospheric residence time of elemental mercury is estimated to be between 0.5 years and 2 years [2, 3]. Hg° is therefore globally dispersed all over the planet and can be transported to remote regions.

The discovery of mercury depletion [4] associated with previously observed ozone depletion [5] in the Arctic during and after the polar sunrise has been one of the more interesting facets of mercury tropospheric chemistry over the last few years. Experiments conducted in polar and sub-polar regions have pointed out the conversion of elemental mercury into more reactive forms [6, 7, 8, 9]. These reactive forms are then rapidly deposited onto snow surfaces with the result that higher mercury content is observed in snow collected after mercury depletion events [10]. The fate of deposited mercury is a question of high concern since large quantities of this toxic compound could contaminate water systems during snowmelt and could then enhance mercury levels in Arctic biota.

However, some recent studies have shown that mercury deposited on snow surfaces could be rapidly reduced and re-emitted to the atmosphere (e.g. [11,12]). These high deposition fluxes of mercury to snow surfaces during mercury depletion events could thus have less impact than expected on arctic biota.

The snowpack has consequently a predominant role in the understanding of the mercury cycle. Resulting exchanges between snow and atmosphere may have a large impact on mercury tropospheric chemistry. The snow mantle is a dynamic medium: both physical and chemical processes can alter its chemical composition [13]. Thus, comprehensive studies of mercury in the snow pack must be conducted. It has been done in the past for ionic species of mercury (e.g. [14]) or dissolved gaseous mercury in the snow [11]. To examine scrupulously the role of the snowpack and investigate atmosphere/snowpack interac-

tions of gaseous mercury, special attention must also be paid to gaseous mercury present in interstitial air in snow. The study of gaseous elemental mercury in interstitial snow air could highlight the physical and chemical fate of deposited mercury species.

For this purpose, a new device devoted to sampling and determination of gaseous mercury in the interstitial air in the snowpack has been built. We report here the description of this new tool, its installation and its first investigation conducted in Station Nord in north Greenland between February and March 2002.

Experimental section

Sampling probes and temperature probes

The GAMAS (gaseous mercury in interstitial air in snow) instrument developed in our laboratory is a new tool dedicated to sampling and analysis of gaseous mercury in interstitial air in snow. It has been built to determine vertical profiles of both temperature and gaseous mercury concentration within a snow mantle. The GAMAS instrument is especially designed for field experiments in high latitude sites. Indeed, materials used for the construction are compatible with respect to mercury measurements and resistant to an extremely cold environment. Moreover, its setting-up, use and carrying are simple, which is a true advantage in a field experiment.

Measurements in interstitial air in the snowpack were performed using sampling probes placed at various depths in the snow mantle. A scheme of a sampling probe is shown in Fig. 1. Two air inlets of 5 mm diameter have been bored in a custom-build Teflon (PTFE) head. The PTFE head is tightly inserted in an open fibreglass tube (15 mm diameter). Air inlets are connected inside the probe to a 1/4" PFA tube. A PTFE connection (Swagelok) links this tube to the system of analysis through a 15-m PFA line. Teflon parts, likely to be in contact with the interstitial air sample, were cleaned using rigorous methods described in details in Ferrari (2000) [15].

Additionally, a highly sensitive temperature probe (Pt 100, Honeywell Control System) connected with Teflon cables (Correge) has been inserted inside the PTFE head. The workable range of temperature of the probe is –250 °C to +50 °C. We estimated the temperature uncertainty to be 0.5 °C.

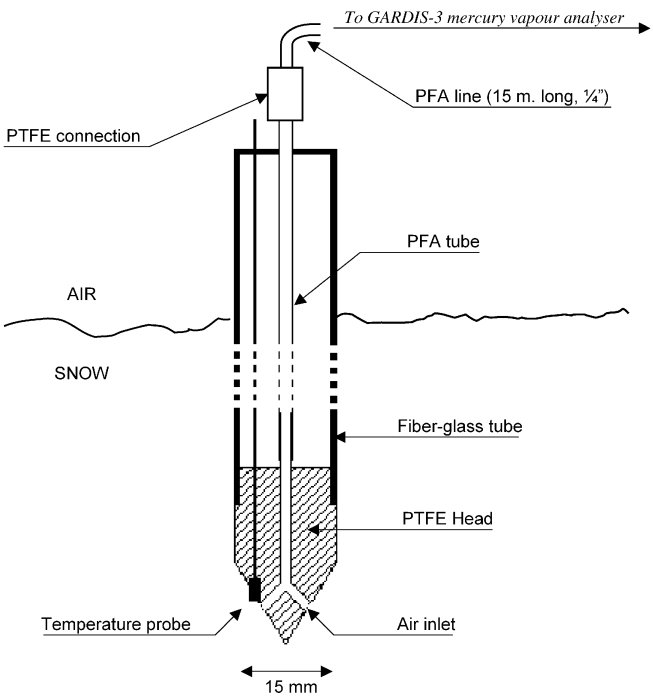


Fig. 1 Sampling probe designed for snow temperature and gaseous mercury in interstitial air measurements

Sampling procedure and determination of gaseous mercury concentration

Interstitial air sample is pumped through a 15-m PFA line by means of the Hg analyser pump housed in the laboratory. Flow rate used was 1 L/min and was regularly checked with a calibrated flow-meter in order to detect a possible formation of ice inside the PFA line or a leak in the system. The influence of the Teflon line on the gaseous mercury concentration has been tested and was thought to be negligible. A comparison between ambient air sampled with a free inlet and with a probe has been achieved showing that the influence of the probe was insignificant. The volume of the air sample was between 5 and 15 L depending on the range of concentration. We usually performed two or three replicates at the same depth. A correction has been added to the first measurement of each sequence taking into account the concentration of the previous measurement and the volume of the sampling line (i.e. 200 mL).

Collection and analysis have been performed using an automated Gardis-3 mercury vapour analyser (Ekoservis, Lithuania), previously calibrated, with an absolute detection limit around 0.2 pg of mercury. Hence a detection limit around 0.01 ng/m^3 may be reached depending on the volume of the air sampled. The Gardis analyser is based on dual gold stage amalgamation and atomic absorption detection [16]. The sample air stream is passed through gold cartridges where mercury is collected. Hg is then thermally released and detected by atomic absorption spectrometry.

Reliability and performance of the Gardis analyser have already been verified through intercomparison exercises [17,18]. Gardis instruments have been successfully used in high time-resolution monitoring of atmospheric gaseous mercury (e.g. [19,20]).

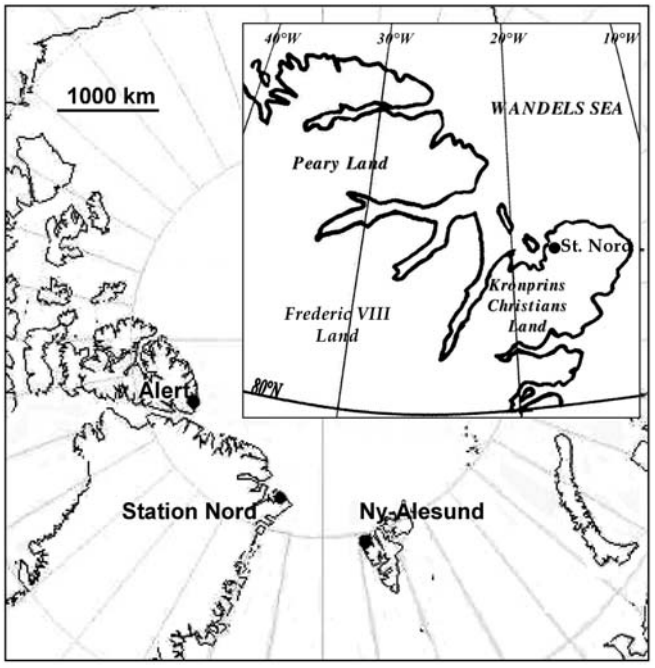


Fig. 2 Location of Station Nord in northern part of Greenland

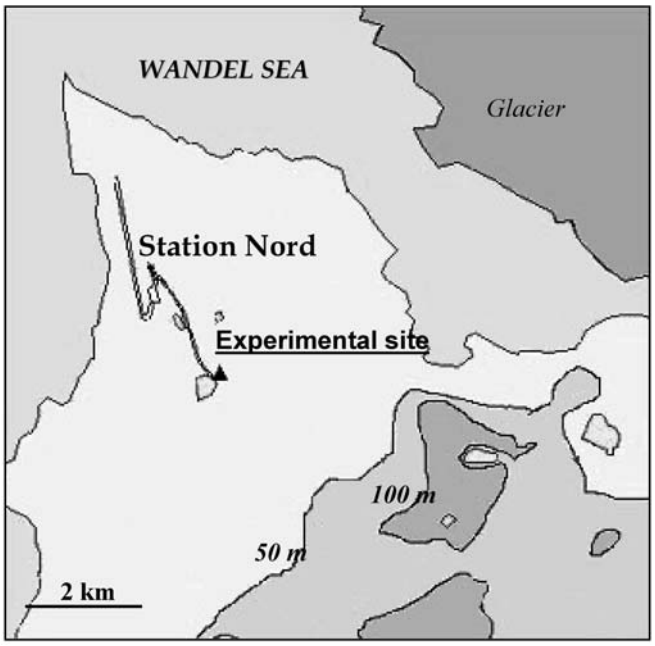


Fig. 3 Experimental site and surroundings. Location of the laboratory (Flygers Hut) is shown by the Δ

Besides, this analyser has been applied to other experimental set-ups, in particular to divalent mercury measurements in snow [12].

Investigation site

The GAMAS instrument was first tested from February 25th to March 15th 2002 at the Danish Royal Air Force Station Nord in Greenland. Station Nord is a small military airfield located at 81°36'09"N, 16°40'12"W on the Prinsesse Ingeborg peninsula in the Kronprins Christian Land at the north-eastern part of Greenland (c.f. Fig. 2). Station Nord is surrounded by the Wandel Sea, completely frozen at this time of the year. The laboratory (Flygers Hut) and the experimental site are both situated 3 km south south east of the base at ~10 m above sea level (c.f. Fig. 3). This part of Greenland is generally influenced by Arctic background air coming from the southern ice cap. In winter, air masses from Eurasia arriving from northerly to easterly directions influence the atmosphere above Station Nord from time to time [21].

System installation

Sampling probes were carried in three cleaned polyethylene bags to minimize any contamination occurring during transportation. Ten different probes, installed at different depths, were used for the purpose of first investigation of gaseous mercury in interstitial air in snow. Connection between sampling probes and 15-m Teflon line was achieved manually. All probes were first placed in the snow to equilibrate their temperature and to clean them from possible contamination.

As shown in Fig. 4, the chosen area for experimental set-up was ~10 m distant from the laboratory where the mercury analyser and the snow temperature controller were housed. The measurement site has been carefully chosen with a flat snow area in order to minimize turbulent wind over the snow surface. It could induce an air flow into the firn, and then a rapid mixing between atmospheric air and interstitial air in the pore space of the snow pack [22].

Seven probes were installed every 20 cm of depth from 20 to 120 cm below the snow surface. Distance between probes was about 50 cm. For mercury measurements in the atmosphere, the Teflon line was left on the snow surface. Other probes were used to perform some replicates at a same depth. Firstly, we bored a hole to the desired depth using an open stainless steel tube (diameter smaller than the probe diameter). Then the probe was inserted to the base of the hole. We tried to avoid any air space between the wall of the hole and the probe to insure a close contact between the

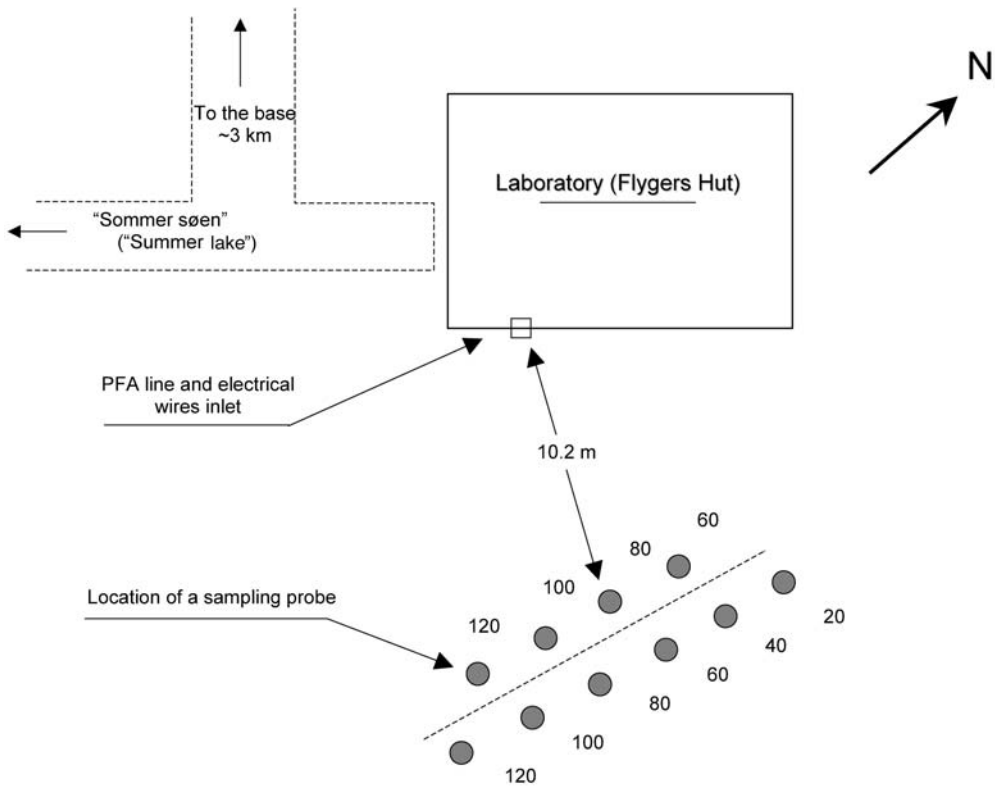


Fig. 4 Map of the sampling area. *Shaded circles* indicate precise location of probes. Numbers are depths of probes in cm

snow and the tube. From the beginning of the experiment to the end probes were not moved. Attention was paid not to walk too closely to the probes to keep the snow mantle undisturbed. For this purpose we used some large planks to walk in the vicinity of the sampling site. The first experiment started several hours later in order to reach a new equilibrium in the snow pack.

Evaluation of the reliability of interstitial air sampling

Sampling interstitial air in the snow pack is a technique largely widespread. Such measurements have been applied to many species, e.g. ozone [13], nitrogen oxides [23], formaldehyde [24] or H_2O_2 [25]. These experiments gave reliable results and allowed hypotheses on chemical and physical processes taking place in the snow pack. Nevertheless, sucking air from a snow pack can lead to some artefact of measurement. Albert et al. [13] mentions significant forced ventilation induced when sampling with a flow rate of 2 L/min. As a consequence, the concentration within the snowpack is actually lower than that measured, since the air sample is enriched with more concentrated ambient air. We used a flow rate of 1 L/min for our experiment with the intention of reducing the forced ventilation and the resulting mixing between interstitial air and ambient air. However, we were not able to avoid this phenomenon, since we need a significant volume of air for the analysis. In deepest layers, the mixing induced by the sampling might be lower as we reached some really low concentrations.

Another uncertainty comes from the origin of the sampled air. Permeability is thought to vary a lot in a natural snowpack [26]. Hence, we are not quite sure if the air originates from the vicinity of the probe (i.e. in the theoretical volume of snow around the probe containing 5, 10 or 15 L of air). Furthermore, the geometry of air flow paths becomes really complex if icy layers exist in the snow pack [27]. For deepest probes, the air is likely to originate from depths similar to the inlet [28].

The snow pack in Station Nord had no icy layers (see later) and was rather homogeneous. To check if the air was drawn from a depth similar to the inlet, an additional probe at the same depth and ~0.5 m distant was used. It gave no noticeable difference.

To obtain data as reliable as possible, we tried to minimize artefacts due to forced ventilation and the ambiguity concerning the origin of the sampled air. We repeated experiments all along the campaign. Additionally, this system has been used successfully in April 2002 in Kuujjuarapik, Québec, Canada showing data consistent with those obtained in Station Nord [29].

First investigations of the GAMAS instrument: preliminary results

The GAMAS instrument was first tested in Station Nord in Greenland in February–March 2002. Here, we present an illustration of the possibilities and applications of this instrument. As an example, we show four vertical profiles of temperature and interstitial Hg° concentration realised on the 25th and 27th of February 2002 and on 1st and 2nd of March 2002.

Vertical profile of snow temperature

The seasonal snowpack (all melted in July) was about 1.20 m thick. For the first experiment we observed five different layers of snow. Briefly, we observed wind pack crystals in the first 10 cm, small faceted crystals from 10 to 20 cm depth, faceted crystals in the next 20 cm, cups from 40 to 80 cm and depth hoar from 80 cm to the ground. Soil was covered with a thin layer of ice. Snow density was ranging between 0.2 and 0.5 kg/m^3.

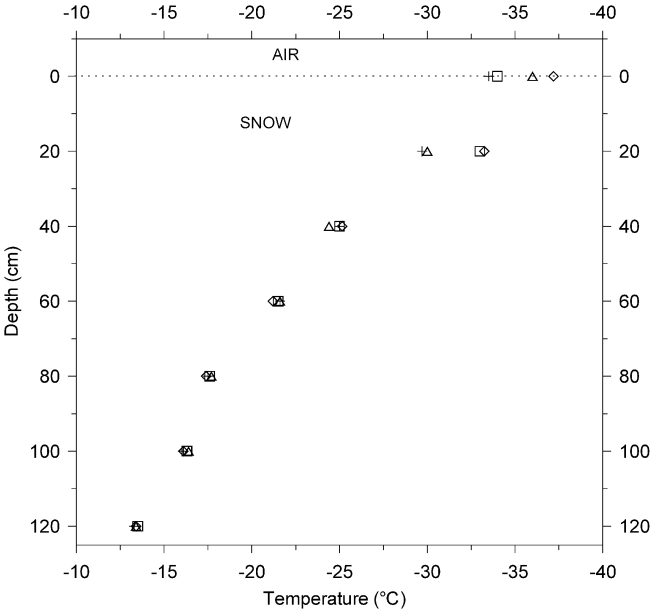


Fig. 5 Vertical profile of snow temperature in Station Nord as measured on the 25th (◊), 27th (+) of February 2002 and the 1st (Δ), 2nd (❑) of March 2002. (0 cm temperature is outside temperature)

Concerning the temperature of the snow (see Fig. 5), a vertical profile was realised concurrently with Hg° measurements and showed lower temperature near the surface (between –30 and –35 °C at 20 cm below the snow surface) and warmer temperatures when reaching the bottom (~–13 °C at 120 cm depth, i.e. on the ground). The temperature at 0 cm depth is outside air temperature and was between –33 and –37 °C for these four experiments. Temperatures of the snowpack are fairly constant during this period. Only the temperature at 20 cm depth exhibited some variations.

Vertical profiles of gaseous mercury concentration: first observations and comments

Measurements realised on February 27th and 28th 2002 and on March 1st and 2nd 2002 are displayed in Table 1. At each depth, we performed two or three replicates. These replicates generally show weak deviations when made near the surface (e.g. on February 27th, Hg° measurements were 1.23 and 1.1 ng/m^3, 0.46 and 0.44 ng/m^3, 0.39 and 0.40 ng/m^3 for depths 20, 40 and 60 cm, respectively). However, we observed a higher deviation between replicates realised at depth 100 and 120 cm (e.g. on February 27th, measurements were 0.16, 0.08 and 0.06 ng/m^3 and 0.05, 0.14 and 0.12 ng/m^3 at 100 and 120 cm, respectively).

Four vertical profiles of gaseous mercury concentration in interstitial air in snow realised on the 25th and 27th

Table 1 Hg° concentration (ng/m^3) in interstitial air in the snow pack measured at different depths in Station Nord, Greenland. (The mean value is the Hg° concentration averaged on the 4 days of data at a given depth. Standard deviation is also shown)

Depth (cm)	Hg° concentration (ng/m^3)				Average concentration (ng/m^3)
	Feb. 27th	Feb. 28th	March 1st	March 2nd	
0 (Ambient air)	1.60	1.38	1.60	1.32	1.49 ±0.12
	1.54	1.49	–	–	
20	1.23	1.27	1.36	1.20	1.25±0.13
	1.10	1.24	1.46	1.10	
40	0.46	0.64	1.22	0.44	0.68±0.36
	0.44	0.64	1.24	0.34	
60	0.39	0.35	0.72	0.34	0.46±0.17
	0.40	0.44	0.72	0.32	
80	0.24	0.23	0.36	0.24	0.25±0.06
	0.18	0.23	0.32	0.22	
100	0.16	0.06	0.20	0.18	0.13±0.07
	0.08	0.05	0.18	0.18	
	0.06				
120	0.05	0.04	0.14	0.14	0.10±0.05
	0.14	0.04	0.08	0.12	
	0.12				

of February 2002 and on 1st and 2nd of March 2002 are shown in Fig. 6. Each point represents an average on two or three consecutive measurements at a same depth. Black disks are the Hg° mean concentrations computed on the 4 days of experiment. Outside gaseous mercury concentration is around 1.50 ng/m^3. At 20 cm, Hg° concentration is 1.25 ng/m^3. As we go deeper in the snowpack, mercury concentration decreases rapidly to reach 0.10 ng/m^3 near the bottom. Snow layers close to the snow surface present fairly variable Hg° concentrations on the 4 days of experiment. For instance, at 40 cm below the surface, the deviation of the concentrations represents 53% of the mean concentration. In fact, the first snow layers can be rapidly ventilated and thus are more influenced by rapid meteorological change (such as wind speed) and ambient Hg° concentration variation.

These four profiles exhibit the same pattern: the Hg° concentration decreases with depth. The observation of such a decrease is consistent with our measurements realised in Canada [29]. We are aware of existing measurements presenting a similar trend [30]. Steffens et al. [31] report higher concentration in interstitial air (the inlet was buried by 10 cm of fresh fallen snow and snow drift) than in ambient air. However, an intercomparison of measurements seems to be complicated as we sampled at different depths using a different method. As regarding ozone measurements in interstitial air in the snow, a decrease of gas concentration with depth has already been observed in Alert, Canada [13].

A mechanism of adsorption cannot explain the decrease of interstitial mercury with depth since the temperature is higher near the bottom where Hg° concentration is minimal (see Figs. 5 and 6). As hypothesised in Ferrari et al. [32], it may rather result from a rapid oxidation of Hg° within the snow pack, involving halogen compounds. During its diffusion within the snow pack, elemental mercury may be converted into reactive divalent species suspected to be rapidly deposited. Deepest layers are much more depleted in Hg° since these layers are warmer, consequently oxidation processes should be accelerated. Additionally, in deepest layers, Hg° species spend a longer time within the snowpack to diffuse from the atmosphere

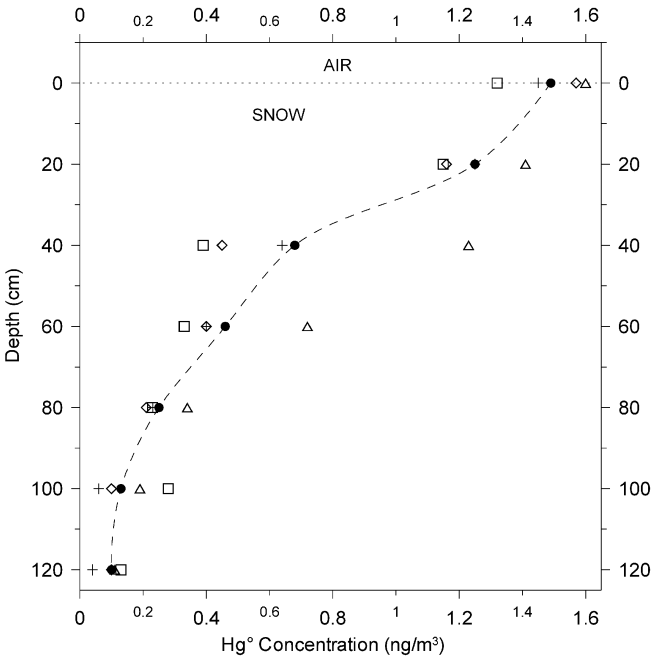


Fig. 6 Vertical profile of gaseous mercury concentration (ng/m^3) in interstitial air in the snow in Station Nord on the 25th (◊), 27th (+) of February 2002 and the 1st (Δ), 2nd (❑) of March 2002. *Black disks* are the mean Hg° concentration computed on these 4 days of experiment.Value at 0 cm depth is ambient gaseous mercury concentration

to the bottom of the snowpack, and thus their probability to react with halogen compounds should be greatly enhanced. A comprehensive and detailed discussion, as well as extended data from Station Nord, can be found in Ferrari et al. [32].

Conclusion

A new device devoted to gaseous mercury measurements in interstitial air in snow has been investigated in Station Nord in Greenland in February–March 2002. Vertical profiles of snow temperature and gaseous mercury concentration are now available with this simple and convenient instrument. This device, coupled with a mercury vapour analyser, provides reliable and original data applied to the study of mercury exchanges between atmosphere and the snowpack. The first investigations have shown that gaseous mercury concentration decreases rapidly with depth and reaches low levels near the ground. Concurrently, the temperature increases with depth. Fast oxidation of Hg° could explain these observations.

This instrument proposes an innovative approach to study gaseous mercury present in the air of a snowpack. In the future, its application could be also extended to the study of some other gaseous compounds.

Acknowledgements This project has been financially supported by the Institut Paul Emile Victor (CHIMERPOL Project #399). We would like to thank Jean-Philippe Balestrieri (Laboratoire de Glaciologie et Géophysique de l'Environnement du CNRS) for his technical help. We acknowledge the Royal Danish Air Force with a special thank to John Lau Hansen, Arctic coordinator, and the NERI (National Environmental Research Institute of Denmark). We particularly want to thank Bjarne Jensen (NERI, Roskilde, Denmark) for field assistance and useful comments. Finally, we express our gratitude to the crew in Station Nord: Jakob O. Larsen, Thomas A. Iversen, Asger Mathiesen, Martin R. Arvensen and Dennis P. Christensen.

References

1. Lindqvist O (1991) Water Air Soil Pollut 55:1–44
2. Hall B (1995) Water Air Soil Pollut 80:301–315
3. Schroeder WH, Munthe J (1998) Atmos Environ 32 (5): 809–822
4. Schroeder WH, Anlauf KG, Barrie LA, Lu JY, Steffen A, Schneeberger DR, Berg T (1998) Nature 394:331–332
5. Barrie LA, Bottenheim JW, Schnell RC, Crutzen PJ, Rasmussen RA (1988) Nature 334:138–141
6. Lindberg SE, Brooks S, Lin C-J, Scott KJ, Landis MS, Stevens RK, Goodsite M, Richter A (2002) Environ Sci Technol 36 (6): 1245–1256
7. Lu JY, Schroeder WH, Barrie LA, Steffen A, Welch HE, Martin K, Lockhart L, Hunt RV, Boila G, Richter A (2001) Geophys Res Lett 28(17):3219–3222
8. Ebinghaus R, Kock HH, Temme C, Einax JW, Löwe AG, Richter A, Burrows JP, Schroeder WH (2002) Environ Sci Technol 36(6):1238 –1244
9. Poissant L, Pilote M (October 2001) In: 6th International conference on mercury as a global pollutant. Minamata, Japan
10. Lindberg SE, Brooks S, Lin C-J, Scott K, Meyers T, Chambers L, Landis M, Stevens R (2001) Water Air and Soil Pollution: Focus 1 (5–6):295–302
11. Lalonde JD, Poulain AJ, Amyot M (2002) Environ Sci Technol 36 (2):174–178
12. Ferrari CP, Dommergue A, Veysseyre A, Planchon F, Boutron CF (2002) Sci Total Environ 287(1–2):61–69
13. Albert MR, Grannas AM, Bottenheim J, Shepson PB, Perron Jr. FE (2002) Atmos Environ 36:2779–2787
14. Sheppard DS, Patterson JE, McAdam MK (1991) Atmos Environ 25A(8):1657–1660
15. Ferrari CP, Moreau AL, Boutron CF (2000) Fresenius J Anal Chem 366:433–437
16. Urba A, Kvietkus K, Sakalys J, Xiao Z, Lindqvist O (1995) Water Air Soil Pollut 80:1305–1309
17. Ebinghaus R, Jennings SG, Schroeder WH, Berg T, Donaghy T, Guentzel J, Kenny C, Kock HH, Kvietkus K, Landing W, Muhleck T, Munthe J, Prestbo EM, Schneeberger D, Slemr F, Sommar J, Urba A, Wallschlager D, Xiao Z (1999) Atmos Environ 33 (18):3063–3073
18. Munthe J, Wängberg I, Pirrone N, Iverfeldt A, Ferrara R, Ebinghaus R, Feng X, Garfeldt K, Keeler G, Lanzillotta E, Lindberg SE, Lu JY, Mamane Y, Prestbo E, Schmolke SR, Schroeder WH, Sommar J, Sprovieri F, Stevens RK, Stratton WJ, Tuncel G, Urba A (2001) Atmos Environ 35(17):3007–3017
19. Urba A, Kvietkus K, Marks R (2000) Sci Total Environ 259: 203–210
20. Dommergue A, Ferrari CP, Planchon F, Boutron CF (2002) Sci Total Environ 297(1–3):203–213
21. Heidam NZ, Wåhlin P, Christensen JH (1999) J Atmos Sci 56 (2):261–278
22. Colbeck SC (1989) J Glaciology 35(120):209–213
23. Honrath RE, Peterson MC, Guo S, Dibb JE, Shepson PB, Campbell B (1999) Geophys Res Lett 26(6):695–698
24. Sumner AL, Shepson PB (1999) 398:230–233
25. Bales RC, Losleben MV, McConnell JR, Fuhrer K, Neftet A (1995) Geophys Res Lett 22(10):1261–1264
26. Albert MR (1996) Ann Glaciology 23:138–143
27. Schwander J (1996) (eds) NATO ASI Series. Springer, Berlin Heidelberg New York
28. Dibb JE, Arsenault M, Peterson MC, Honrath RE (2002) Atmos Environ 36 (15–16):2501–2511
29. Dommergue A, Ferrari CP, Poissant L, Boutron CF (2002) Environ Sci Technol (submitted)
30. Brooks S, personal communication
31. Steffen A, Schroeder WH, Bottenheim J, Narayana J, Fuentes JD (2002) Atmos Environ 36(15–16):2653–2661
32. Ferrari CP, Dommergue A, Boutron CF (2002) J Geophys Res (submitted)

Chapitre IV Dynamique du mercure dans un manteau neigeux saisonnier de haute latitude à la fin de la nuit polaire. Cas de Station Nord (Groenland, 81°N) du 25 février au 15 mars 2002.

IV.1 Introduction

A la fois source de réactifs et support pour les réactions hétérogènes, le manteau neigeux est le lieu privilégié de réactivité pour de nombreux composés atmosphériques. Pourtant, la nature de ses interactions avec le mercure, dont la composante atmosphérique principale est gazeuse, est méconnue. Ces interactions air-neige du mercure sont néanmoins cruciales si l'on veut comprendre quelle est la réponse du manteau neigeux aux apports de mercure atmosphérique. Il s'agit également de préciser si le mercure a une réactivité spécifique dans la neige pour appréhender d'une part, son rôle précis dans le cycle global du mercure et d'autre part, interpréter l'information contenue dans les carottes de glace. Enfin, sachant que le lever de soleil aux hautes latitudes est une condition nécessaire aux « Mercury Depletion Events », l'étude des processus internes du manteau pourrait apporter des informations supplémentaires pour expliquer ces phénomènes.

C'est pourquoi, nous avons initié une étude *in situ* de la dynamique du mercure dans un manteau neigeux aux hautes latitudes à la fin de la nuit polaire. Ces recherches se sont plus particulièrement focalisées sur la mesure dans l'air de la neige de la composante gazeuse du mercure grâce à l'outil décrit dans le chapitre précédent (article 1).

Notre étude s'est déroulée dans des conditions environnementales bien particulières puisque nous avons travaillé sur un manteau neigeux saisonnier de haute latitude au Groenland, après le lever de soleil polaire (février-mars 2002). Cette campagne faisait partie du programme CHIMERPOL (IPEV, *cf.* annexe D). Nous avons réalisé, avec l'instrument GAMAS, les premiers profils de concentrations en mercure élémentaire gazeux présent dans l'air de la neige depuis la surface jusqu'en profondeur. De telles mesures nous ont donné l'opportunité d'étudier directement la réactivité du mercure en zone polaire et en conditions d'irradiation peu intenses.

Ce chapitre est divisé en deux parties élaborées autour de deux articles soumis à publication. Le premier article (article 2) présente les profils de mercure gazeux dans l'air de

la neige réalisés tout le long de la campagne et met en évidence une consommation de Hg° par le manteau neigeux. Le deuxième article (article 3) se focalise sur des expériences réalisées en fin de campagne et dédiées au suivi continu de la concentration en mercure dans l'air de la neige à une profondeur fixée. Cet article montre l'émergence de phases de production de mercure dans le manteau neigeux. Nous tenons à préciser que cet article a été écrit après l'article 4 présenté dans le chapitre V, c'est pourquoi il s'appuie sur certains de ses résultats et raisonnements qui y sont formulés. Cependant il est indissociable de l'article 2, puisqu'il relève d'expériences réalisées dans les mêmes conditions expérimentales et environnementales.

IV.2 Consommation du mercure et hypothèses de réactivité dans un manteau neigeux saisonnier après le lever du soleil polaire

IV.2.1 Présentation de l'article 2

Cette étude s'est déroulée à Station Nord au Groenland du 25 février au 15 mars 2002. Ce site côtier de la mer de Wandel, au nord-est du Groenland est situé par 81°36 de latitude nord et 16°40 de longitude ouest (figure IV.1). Une description détaillée du site est donnée dans l'article 1. Pendant cette campagne, les températures extérieures étaient comprises entre -15°C et –45°C et l'irradiation solaire était faible ; en effet, le soleil s'est levé le 26 février et l'angle solaire zénithal est resté inférieur à 6° jusqu'à la fin de la campagne. Les conditions d'ensoleillement (angle zénithal et périodes de crépuscule ou « twilight ») et les périodes expérimentales sont présentées sur la figure IV.2. A Station Nord, le manteau neigeux est saisonnier, il disparaît totalement au mois de juillet et août. Au moment des expériences, il était constitué de différentes couches aux stratigraphies bien marquées avec des masses volumiques de neige comprises entre 0,2 g/cm^3 et 0,4 g/cm^3, pour une hauteur totale de 120 cm (figure IV.3).

Nous avons réalisé, en utilisant le GAMAS couplé à un analyseur Gardis, des mesures de mercure élémentaire gazeux aux profondeurs de 20, 40, 60, 80, 100 et 120 cm dans l'air du manteau neigeux. Une ligne de prélèvement en téflon a été également installée à quelques centimètres au-dessus de la surface de la neige afin de mesurer, au moyen du Gardis, les concentrations atmosphériques en mercure gazeux. Nous avons ainsi obtenu 17 profils de températures et de concentrations en mercure gazeux dans l'air de la neige (3 réplicats de

mesures par profondeur), répartis sur l'ensemble de la campagne. Toutes les informations relatives à cet instrument et à son utilisation au Groenland sont publiées dans l'article 1. Enfin, nous avons collecté des échantillons de neige dans 2 puits réalisés les 26 février et 5 mars 2002, en utilisant les méthodes de collecte adaptées (*cf.* III.2.2.a, p.66). Les concentrations en mercure divalent inorganique et méthylmercure dans ces échantillons ont été mesurées par MCGC-ICP-TOF-MS. Cette méthode analytique est décrite dans le chapitre précédent (III.2.2.b, p.68).

Les résultats obtenus pour les profils de mercure interstitiel et de températures sont reportés sur les fig.IV.4,5.Alors que les températures augmentent depuis la surface jusqu'au fond du manteau neigeux (entre –27°C et –35°C à 20 cm jusqu'à –14°C à 120 cm), tous les profils de concentrations en mercure gazeux dans l'air de la neige présentent une décroissance rapide avec la profondeur. Les concentrations atmosphériques voisines de 1,5 ng/m^3 dans l'atmosphère s'abaissent rapidement vers 0,5 ng/m^3 à 40 cm de profondeur dans l'air de la neige, et atteignent des valeurs extrêmement faibles proches de 0,1 ng/m^3 au fond du manteau neigeux. L'équation (1) du type $[Hg°(z)] = a \cdot \exp(-b \cdot z)$ – où $[Hg°(z)]$ est la concentration en mercure élémentaire gazeux à la profondeur z – permet d'approcher cette courbe de décroissance.

Les mesures montrent que le mercure présent dans l'air de la neige ne représente qu'une infime partie du mercure contenu dans l'ensemble du manteau neigeux. De plus, les flux d'incorporation du mercure atmosphérique dans le manteau neigeux sont estimés à 5,8-7,0 pg/m^2/h, ce qui est 1000 fois inférieur aux flux d'émission calculés pour d'autres sites arctiques (*i.e.* ~1-8 ng/m^2/h d'après Schroeder *et al.*, 2003). Sur la période considérée, il semble clair que les variations mesurées en mercure dans l'air de la neige affectent faiblement le contenu en mercure de tout le manteau neigeux. Par ailleurs, les concentrations en Hg^{2+} dans la neige sont comprises entre 0,38 et 4,96 ng/l et celles en méthylmercure entre 0,02 et 0,13 ng/l (*cf.* tableau IV.1).

Ainsi, afin d'expliciter les profils en mercure gazeux dans l'air de la neige, nous envisageons l'étude de deux hypothèses : l'adsorption du mercure sur les surfaces neigeuses ou son oxydation par un composé à déterminer.

Le mercure Hg° est un mauvais candidat pour une adsorption significative sur la glace comme il l'est déjà sur le carbone par exemple (Seigneur *et al.*, 1998). L'énergie d'adsorption dérivée de nos mesures (figure IV.6), ainsi que les mesures de températures dans la neige (plus froides en surface qu'au fond du manteau neigeux (*cf.* figure IV.7)) montrent qu'un tel

phénomène ne peut expliquer les profils obtenus. Notons également que ce raisonnement est confirmé d'une part, par une étude récente de Bartels-Rausch *et al.* (2002), et d'autre part, par nos mesures en chambre à flux de laboratoire réalisées un an après cette campagne (*cf.* ch.VII, p.163).

L'hypothèse d'une réactivité rapide du mercure dans le manteau neigeux paraît réaliste si l'on considère que le manteau neigeux est le siège et le catalyseur de réactions homogènes et hétérogènes. Une telle décroissance nous rappelle de manière troublante l'étude de Albert *et al.* (2002) portant sur l'ozone dans l'air d'un manteau neigeux polaire (à Alert, au Canada) dans des conditions atmosphériques et de neige proches. Dans cette étude, les auteurs révèlent l'existence de profils d'ozone interstitiel décroissants avec la profondeur pour des conditions d'irradiation semblables aux nôtres. Par ailleurs, dans l'atmosphère pendant les « Mercury Depletion Events » (*cf.* II.1.4, p.51), les concentrations en mercure élémentaire gazeux et en ozone chutent conjointement. Une réactivité impliquant les radicaux halogénés est suspectée (Lindberg *et al.*, 2002). Nous pensons donc que des phénomènes de nature proche existent dans la neige pour le mercure interstitiel. Nous avons donc examiné les mécanismes de production des oxydants potentiels du mercure dans nos conditions expérimentales, ainsi que les vitesses de ces réactions (*cf.* tableau IV.2). Ainsi, certains radicaux, $Br^{\cdot}$ et $BrO^{\cdot}$ par exemple, sont potentiellement produits dans un manteau neigeux faiblement irradié. De plus, les réactions d'oxydation de Hg° par ces composés sont rapides en phase gazeuse (Ariya *et al.*, 2002), mais leurs cinétiques ne sont pas connues en présence de surfaces gelées. La neige pourrait jouer le rôle de catalyseur de ces réactions, notamment par la présence de couches quasi liquides en surface des cristaux (Takenaka *et al.*, 1992). Ces surfaces faciliteraient les transferts d'électrons pour les réactions d'oxydation du mercure.

Le manteau neigeux de Station Nord agit donc comme un puits de mercure atmosphérique à cette période de l'année. L'unicité de ces observations et la nécessité de discriminer – au même titre que dans l'atmosphère – les composés à l'origine d'une telle consommation de mercure, donnent de nombreuses perspectives à ces travaux.

IV.2.2 Article 2 : Mercury distribution in the snowpack at Station Nord, Greenland shortly after polar sunrise : observation of a permanent Mercury Depletion Event in the air of snow

Christophe P. FERRARI[1,2,*], Aurélien DOMMERGUE[1] and Claude F. BOUTRON[1,3],

[1]*Laboratoire de Glaciologie et Géophysique de l'Environnement du C.N.R.S., 54 rue Molière, B.P. 96, 38402 Saint Martin d'Hères, France.*
[2]*Polytech' Grenoble, Université Joseph Fourier, 28 Avenue Benoît Frachon, B.P. 53, 38041 Grenoble, France.*
[3]*Unités de Formation et de Recherche de Mécanique et de Physique, Université Joseph Fourier (Institut Universitaire de France), Domaine Universitaire, B.P. 68, 38041 Grenoble, France.*

Petru JITARU[4] and Freddy ADAMS[4]

[4]*Micro and Trace Analysis Centre, University of Antwerp, Universiteitsplein 1, 2610 Antwerpen, Belgium.*

[*] To whom correspondence should be addressed: *Laboratoire de Glaciologie et Géophysique de l'Environnement du C.N.R.S., 54, rue Molière, B.P. 96, 38402 Saint Martin d'Hères, France.* Phone: + 33 4 76 82 42 00 ; Fax : +33 4 76 82 42 01 ; E-mail : ferrari@lgge.obs.ujf-grenoble.fr.

New version submitted to Journal of Geophysical Research on June 30th, 2003.

Abstract

Mercury (Hg) species have been measured in the seasonal snowpack at Station Nord, Greenland both in the snow and in the air of snow from February 25th to March 15th, 2002, during twilight and low solar irradiation periods. Gaseous Elemental Mercury (Hg°) concentrations, measured for the first time in the air of the snow, decrease rapidly with depth from ~1.5 ng/m^3 outside down to ~0.1 ng/m^3 at 120 cm depth. Adsorption of mercury on snow cannot explain the profile observed for Hg° in the air of snow because the calculated fraction of adsorbed Hg° appeared to be small. Furthermore, temperature increases with depth (from –35°C at the surface to –13°C at 120 cm) which should lead to a higher Hg° concentration in the air of snow as the result of its desorption from snow. The concentration of total Hg (Hg_T) in the snow increases with depth from levels above the detection limit of the method (~0.25 ng/l) in the surface layers to levels of about 2-4 ng/l at 120 cm depth. The concentrations of $MeHg^+$ are fairly constant with depth. In the snowpack, more than 99% of Hg is in the snow itself (~98% as Hg^{2+} and ~2% as $MeHg^+$) while only ~0.01% is in the interstitial air of snow as Hg°. The arctic snowpack is known to produce active bromine and chlorine species due to interactions between sea-salts, ozone and acid species in the snow. A possible way to explain such a decrease of Hg° with depth is to investigate the photochemistry occurring at the air/snow interface. The lifetime of Hg° is calculated on the basis of reactions with various reactive species in the gaseous phase (*i.e.* BrCl, Br_2, HOBr, $Br^{\cdot}$, $BrO^{\cdot}$ and $OH^{\cdot}$) existing in our field conditions. The data suggest that Hg° profiles could be the result of the reaction between Hg° and $Br^{\cdot}$ and/or $BrO^{\cdot}$, which give a lifetime for Hg° < ~0.8-8 hours even if we are not able to provide ancillary data and kinetic numbers to prove this hypothesis. This decrease of mercury in the air of the snowpack linked with the increase of Hg_T in the snow itself could indicate that during polar sunrise in the Arctic, mercury could be accumulated in the snowpack in its oxidized form Hg(II), probably HgO. Therefore, the snowpack could be a sink of mercury in the Arctic in spring where a permanent Mercury Depletion Event (M.D.E.) could exist at polar sunrise.

Introduction

Mercury is present in the atmosphere mainly in its elemental gaseous form (Hg°) with a residence time of about 1 year (Lindqvist and Rodhe, 1985; Schroeder and Munthe, 1998) outside Polar Regions. Both natural and anthropogenic sources contribute to the introduction of this pollutant to the atmosphere. Natural sources are mainly volcanoes, degassing of geologic materials, volatilization from vegetation and evasion from freshwater and ocean water (Mason *et al.*, 1994; Ferrara *et al.*, 2000). Anthropogenic sources include fossil-fuel combustions, waste incineration, metal smelting and chlor-alkali plants (Pirrone *et al.*, 1996). There is a clear lack of data about their relative fluxes to the atmosphere, and there is particularly little information about the ratio of natural to anthropogenic sources within the actual burden of atmospheric mercury.

The risk for human health and the environment could be acute because mercury is a highly toxic compound existing in several chemical forms in different environmental media and also because of the high bioaccumulation potential of mercury into the food chain. The problem of environmental pollution and its consequence on human health has become evident since the methylmercury poisonings in Japan (D'Itri, 1991 and ref. therein) and in Iraq (Greenwood, 1985), mercury vapor intoxication in Michigan (Agocs *et al.*, 1990) and contamination in the Amazon basin (Lebel *et al.*, 1997; Bourgoin *et al.*, 1999).

A better understanding of the global cycle of mercury in polar environments is of great importance as i) mercury appears to be highly accumulated in the Arctic environment and in Arctic biota (Landers *et al.*, 1995; Wagemann *et al.*, 1996), especially in fish and/or sea mammals which represent a high component of native populations diet; ii) the snowpack represents an important reservoir of this toxin, as it can cover up to 50 % of land masses in the Northern Hemisphere in winter.

Many studies have been devoted to mercury deposition and evasion during Mercury Depletion Events (MDE) occurring after polar sunrise from March to June in the Arctic (Schroeder *et al.*, 1998; Poissant and Pilote, 2001; Lindberg *et al.*, 2002) and from August to October in Antarctica (Ebinghaus *et al.,* 2002). Chemical reactions involving the association of ozone and halogen species (especially $ClO^{\cdot}$ and $BrO^{\cdot}$ radicals) with atmospheric mercury could be at the origin of mercury deposition onto snow surfaces (Lu *et al.*, 2001; Lindberg *et al.*, 2002). During these MDE, atmospheric elemental mercury and ozone concentrations can drop down from 1.5 ng/m^3 to 0.2 ng/m^3 and from 40-50 ppbv to 2-5 ppbv respectively. This

phenomenon is associated with an increase of Reactive Gaseous Mercury (R.G.M.) (mercury species at the + II oxidation state) concentration, and also Total Particulate Mercury (T.P.M.) concentrations in the atmosphere (Lu *et al.*, 2001; Poissant and Pilote, 2001; Lindberg *et al.*, 2002). During these events, concentrations of mercury in surface snow are strongly enhanced (Berg *et al.*, 2001; Lu *et al.*, 2001). The snowpack appears to be an environmental sink of mercury, which can accumulate in the snow during winter and spring and could then be a source of mercury to the aquatic reservoirs during snowmelt (Dommergue *et al.,* 2003a). Better understanding of the role of the snowpack on the mercury cycle in these regions is of particular interest for deciphering the environmental impacts on both short time scales and on longer time scales. In case of global warming, these regions could be strongly affected by this major environmental problem. During the last ten years, only a few studies have focussed on the distribution of mercury in the snowpack. Recently, Steffen *et al.* (2002) have shown a difference in Hg° concentrations between the air in the snowpack and the atmosphere, indicating a possible emission of mercury from the snow.

The snowpack is photochemically active especially because of the chemistry of bromine and chlorine species (Tang and McConnel, 1996; Summer and Shepson, 1999) but also because of other species, such as NO_x (Honrath *et al.*, 2000; Jones *et al.*, 2000), carbonyl compounds (Guimbaud *et al.*, 2002; Grannas *et al.*, 2002; Sumner *et al.*, 2002), H_2O_2 (Bales *et al.*, 1995; Hutterli *et al.*, 2001). Most of the studies considered the formation of halogenated species in the atmosphere above the snowpack but not in the air of the snow where the speed of the reaction could be increased (Ocampo *et al.*, 1987). Recently, Dommergue *et al.* (2003b, 2003c) have pointed out a decrease of Hg° concentration in the air of the snowpack in Station Nord, Greenland and in Kuujjuarapik, Québec during different irradiation periods. A lower concentration of Hg° in the interstitial air of snow has also been observed in Barrow, Alaska (U.S.A.) by Brooks *et al.* (2002, personal communication).

This paper reports for the first time the profiles of Hg° concentration with depth in interstitial air of snowpack in Station Nord, Greenland. The experimental study took place over (from February 25th, 2002 to March 15th, 2002) and included a complete study of Hg speciation in the snow. Possible explanations of the profile of Hg° in the air of snow linked with the profile of Hg_T in the snow itself are proposed and discussed taking into account both physical (*i.e.* adsorption onto snow) and chemical (chemistry involving halogenated compounds) phenomenon during twilight and under direct solar irradiation during the day.

Field location and experimental conditions

Description of the site. Experiments were conducted in Station Nord, Greenland, a Danish military base located in the Northern-East part of Greenland (81°36'09''N, 16°40'12''W) from February 25th to March 15th, 2002 (figure IV.1). This station is surrounded by the Wandel Sea, which was totally frozen during the experimental period, and is mainly influenced by air masses coming from the southern ice cap and also from Eurasia (Heidam *et al.*, 1999). The station and sampling site are described in detail by Dommergue *et al.* (2003b).

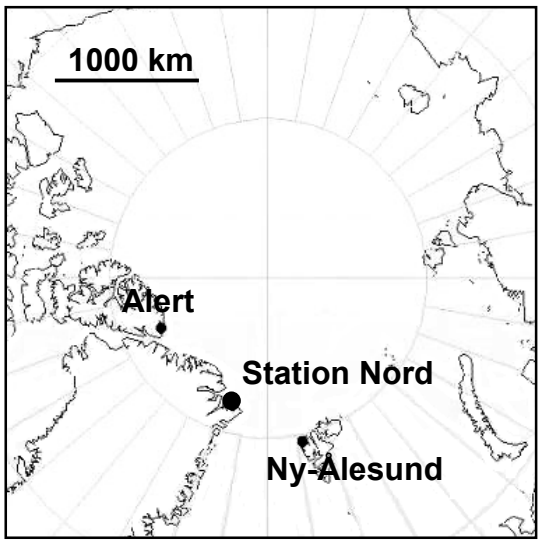


Figure IV.1 *Location of Station Nord (81°N)*

Meteorological conditions. During the field experiments, atmospheric temperature ranged from –15°C to –45 °C. The highest temperature periods corresponded to storm events with high wind speeds (>10 m/s, NNW) and blowing snow. The sun rose on February 26th to reach a solar zenith angle of about 0.5° (figure IV.2). The evolution of solar zenith angle has been calculated using a model (U.S. Naval Observatory, 2002). The solar zenith angle increased during the experimental period to reach 6° on March 15th. During the experimental period (February 25 - March 15), all the mercury measurements in the air of the snowpack were conducted during daylight hours or during twilight.

Characteristics of the snowpack. The snowpack depth averaged 120 cm. Exchanges between the snowpack and the atmosphere depend on the meteorological conditions, atmospheric concentrations of mercury, and also the physical properties of the snowpack. At Station Nord, the snowpack is seasonal and is absent during summer months. A pit was dug to characterise stratigraphy and density of the snowpack. The density of the snow layers, measured twice on February 25th and on March 5th is given in figure IV.3Figure IV.3. In both profiles, the density of the snow in the first 30 cm fluctuated strongly, due to the impact of local atmospheric conditions such as wind and temperature. Regarding the stratigraphy shown on figure IV.3 and using the ICSI standards, the first 10 cm of the snowpack was composed of

wind pack crystals (“E”), from 10-20 cm with small faceted crystals (“o”), from 20-40 cm with faceted crystals (“n”), from 40-80 cm with cups (“q”) and from 80-120 cm with depth hoar (“r”).

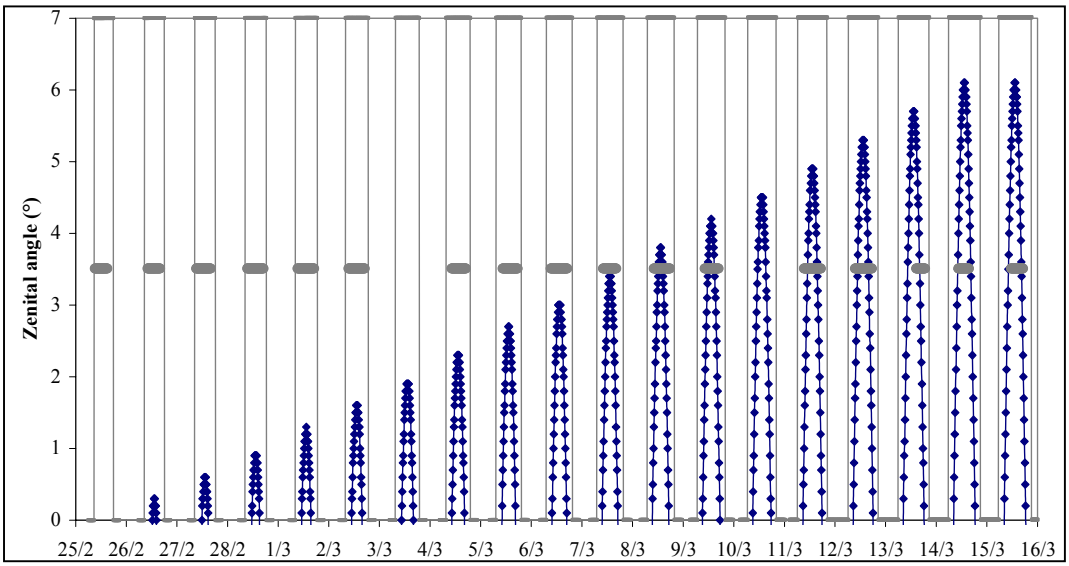


Figure IV.2 *Solar zenith angle (°) in Station Nord from February 25 to March 5, 2002. The grey vertical zones represent twilight periods. The horizontal grey lines represent the period of the day when interstitial air profiles were done.*

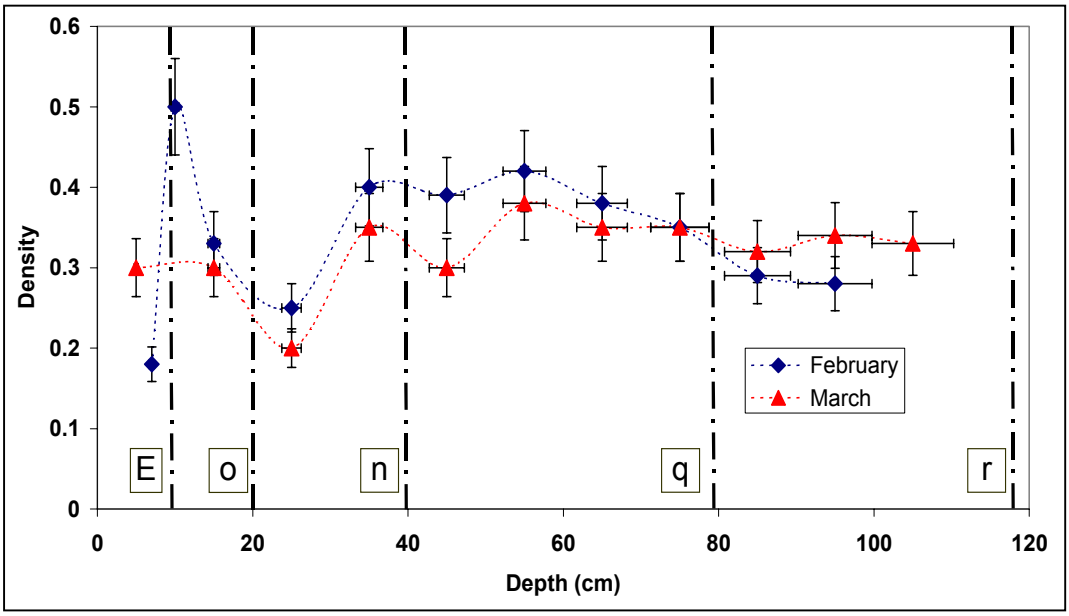


Figure IV.3 *Density profile of the snow on February 25 (✂) and March 5 (✂), 2002. The depth profile is divided into 5 parts separated by vertical black lines. Each part corresponds to different snow stratigraphies using the ICSI standards (E : windpack crystals ; o : small faceted crystals ; n : faceted crystals ; q : cups ; r : depth hoar).*

Temperature profiles of the snowpack (figure IV.4) were realised all along the experimental period. The temperature in the snowpack increased with depth from 238.7-246.7 K at 20 cm to 258.7-259.6 K at 120 cm. The temperature variation in the first 40 cm layer was influenced by meteorological conditions. At 40 cm, the variation of temperature was much less (about 4.6 K). For deeper layers (40-120 cm), the temperature variation was even lower (2.7 K at 60 cm, 1.4 K at 80 cm, 1.3 K at 100 cm and 0.7 K at 120 cm).

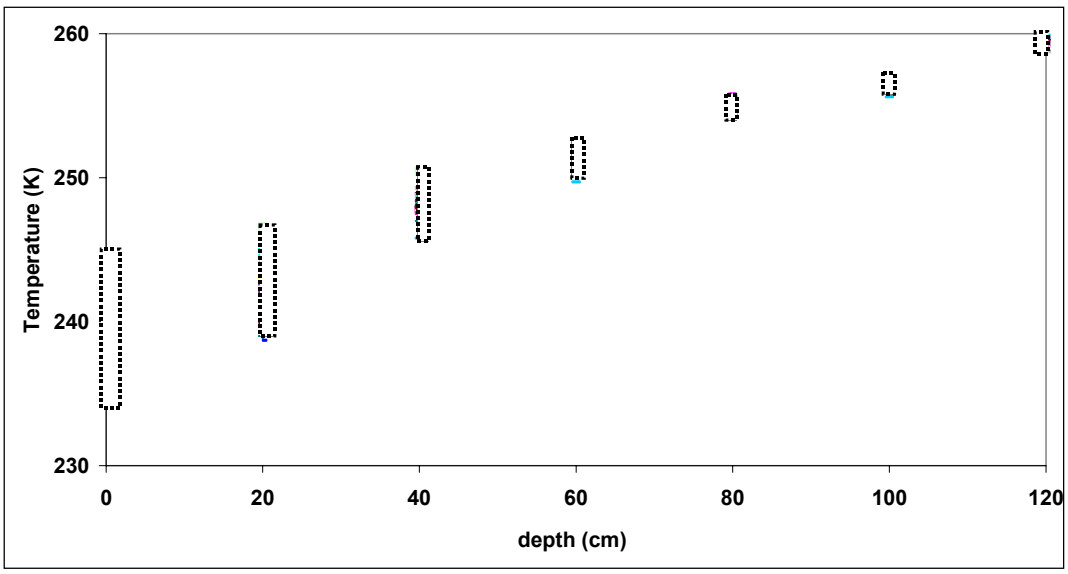


Figure IV.4 *Temperature evolution in the snowpack and at the snow surface during the experimental period (February 25 to March 15, 2002). Rectangles indicate the range of variation.*

Interstitial air sampling. Measurements of mercury in the snowpack interstitial air were performed using the GAMAS [Gaseous Mercury in Interstitial Air in Snow] instrument, which is a new tool dedicated to the sampling and the analysis of mercury and to temperature measurements in the air of snowpacks. The GAMAS instrument, the analytical procedure and its use in Station Nord have been described in detail by Dommergue *et al.* (2003b). Installed at various depths in the snowpack, this system is especially designed for field experiments in cold environments and, has been built with materials compatible with mercury measurements at low levels. As presented in Dommergue *et al.* (2003b), the system was installed ~10 m from the Flygers Hut field laboratory where a Gardis 3 mercury vapour analyser and snow temperature controller were housed. The measurement site was carefully chosen in order to reduce turbulent wind over the snow surface. Seven probes were installed every 20 cm of depth from the surface to the bottom of the snowpack. Distance between the probes was about 50 cm. The probes were connected to the mercury analyser with a 10 m unheated Teflon line.

The sampling flow rate was 1 l/min and the volume of air sampled was between 5 and 15 litres. The detection limit of the system was about ~0.04 ng/m^3 for 5 litres air sample and ~0.002 ng/m^3 for 15 litres air sample with an uncertainty among replicates around 15%. 17 profiles of Hg° concentrations in the air of snow were constructed during the experimental period. For each profile, Hg° concentration measurements were made 5 cm above the snow and at depths of 20, 40, 60, 80, 100 and 120 cm. Triplicate samples were taken at each depth.

With this procedure, only Hg° was collected, because collection of RGM (Reactive Gaseous Mercury) requires a heated Teflon transfer line to be really efficient (Landis *et al.*, 2002). Furthermore, inorganic acids generated in the air and known to passivate gold traps of mercury analysers do not appear to be a potential artefact of Hg° measurements. Jourdain and Legrand (2003) have shown that acid species (*i.e.* HCl and HNO_3) were strongly adsorbed (*e.g.* 50% and 100% for HCl and HNO_3 respectively) on the walls of Teflon tubes in polar environments.

Hg^{2+} and $MeHg^+$ measurements in snow. Snow samples were collected in two snow pits dug on February 26 and March 5, 2002. One-litre LDPE bottles were inserted horizontally in a clean face of a pit to collect samples at depths 0-0.10 m, 0.20-0.30 m, 0.40-0.50 m, 0.60-0.70 m, and 0.80-0.90 m. Acid-cleaned materials were used and gloves and full clean room clothing were worn. Samples were packed inside sealed polyethylene bags and were kept frozen in the dark until they were melted before analysis.

Divalent mercury (Hg^{2+}) and methylmercury ($MeHg^+$) in snow pit samples were measured in the Micro and Trace Analysis Center (Antwerpen, Belgium) by multicapillary gas chromatography (MCGC) with inductively coupled plasma time-of-flight mass spectrometry (ICP-TOFMS). Detection limits of 16 fg g^{-1} (as Hg) and 256 fg g^{-1} were obtained for $MeHg^+$ and Hg^{2+} respectively. The analytical precision (RSD,%) for ten successive injections of a standard mixture containing 10 pg $MeHg^+$(as Hg) and Hg_T was 1.2% for $MeHg^+$ and 4.1% for Hg^{2+}. The accuracy of the analytical procedure was assessed on the basis of spike recovery determination. Recovery factors of 108% for $MeHg^+$ and 109% for Hg^{2+} were achieved. The analytical procedure and the instrumentation are described in detail in Jitaru *et al*. (2003).

Results

Speciation of Hg in the snowpack. Results of Hg° measurements in the interstitial air of the snowpack for the whole experimental period are given in figure IV.5. Hg° concentrations ranged from 0.93 to 2.10 ng/m^3 in the atmosphere, from 0.41 to 1.56 ng/m^3 at 20 cm depth, and continuously decreased with the snowpack depth from 0.04 to 0.15 ng/m^3 at 120 cm. There is a significant range of Hg° concentrations in the 0-40 cm snowpack depth interval; this interval is rapidly mixed with atmospheric air (Albert *et al.*, 2002). Equation (1) was developed from the data presented in figure IV.5 and describes relation between Hg° in the interstitial air and depth:

$$(1) \qquad Hg^\circ (z) = Hg^\circ (z= 0) \times \exp^{(-0.0268 \times z)} \ (r^2= 0.69, n=146),$$

where Hg° (ng/m^3) concentration is a function of depth (z) in cm. When z=0, Hg° is the Hg° concentration above snow. Such a profile has also been observed in Station Nord and Kuujjuarapik, Quebec by Dommergue *et al.* (2003b, 2003c).

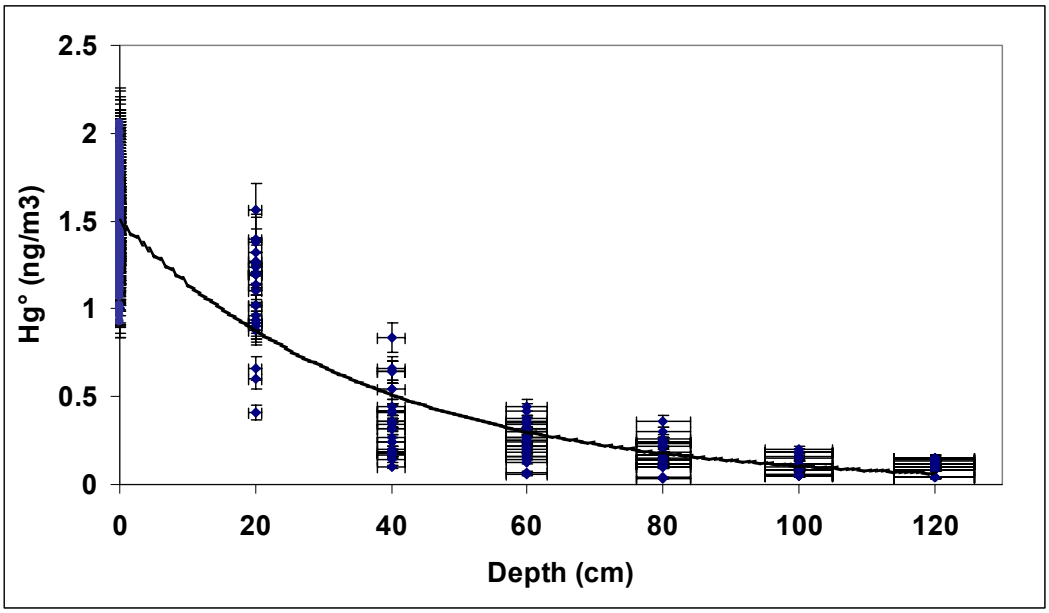


Figure IV.5 *Hg° concentrations (ng/m^3) in the interstitial air of snowpack for different depths. Depicted are all the profiles obtained from February 25 to March 15, 2002. Hg° concentrations measured at the surface correspond to one hour average sampling time.*

Results for both $MeHg^+$ and Hg^{2+} in snow are presented in tableau IV.1 for two snow pits constructed in February 25th and March 5th. For snow sampled just after polar sunrise, on February 25th, Hg^{2+} concentrations were increasing with depth from extremely low levels (above the detection limit of the method) for snow between the surface and 25 cm depth, to

(4.23 ± 0.33) ng/L for bottom snow. Concentrations of $MeHg^+$ were 4 to 50 times lower and were fairly constant with depth. For snow sampled on March 5th, Hg^{2+} concentrations with depth followed the same pattern as observed previously, but with lower concentrations observed in the deeper layers. For $MeHg^+$, the concentrations were 5 times lower than that observed for February 25th except for the upper layer of the snowpack, where $MeHg^+$ concentrations were fairly similar.

	February 25, 2002		March 5, 2002	
Depth (cm)	Hg^{2+}(ng/l)	$MeHg^+$(ng/l)	Hg^{2+}(ng/l)	$MeHg^+$(ng/l)
5	< L.D[(1)]	0.11±0.02	n.d.[(2)]	0.10±0.03
25	0.38±0.24	0.09±0.01	0.62±0.09	0.02±0.01
45	1.67±0.09	0.11±0.01	0.48±0.08	0.02±0.01
65	4.96±0.43	0.13±0.01	1.98±0.15	0.02±0.01
85	4.23±0.33	0.07±0.24	2.53±0.03	n.d.[(2)]

[(1)] above the detection limit

[(2)] not determined

Tableau IV.1 *Speciation of Hg in snow from Station Nord on February 25 and March 5, 2002.*

With the results of Hg speciation in the snow derived from the two snow pits (tableau IV.1) and the integration of equation (1) for interstitial Hg°, we can estimate that 1 m^3 of snow (with an average density of 0.25) contained ~80 pg of interstitial Hg°, ~(8-50) µg of $MeHg^+$ and ~(150-1550) µg of Hg^{2+}. Thus, Hg in the snowpack consisted mainly of Hg(II) in the snow (~98%) with a contribution of MeHg of ~2% while interstitial Hg° represented less than ~0.01%. Furthermore, incorporation flux of Hg in the snowpack, neglecting the ventilation by wind, can be calculated using the following equation :

$$(2) \qquad F = -K_d \times \left(\frac{\partial C}{\partial z}\right)$$

where $\frac{\partial C}{\partial z}$ is the concentration gradient for Hg° between the air above snow and the interstitial air at a depth z (given by equation (1)) ;

K_d is the Hg° molecular diffusivity in snow (~1.0-1.2×10^{-5} $m^2.s^{-1}$) given by Dommergue *et al.* (2003a). The calculated incorporation flux of Hg° in the snowpack was ~5.8-7.0 pg/m^2/h which is extremely low (~1000 fold) related to the emission fluxes measured or calculated for

sub-arctic and arctic sites (*i.e.* ~1.5-2.5 ng/m^2/h by Dommergue *et al.* (2003a), ~1-8 ng/m^2/h by Schroeder *et al.* (2003)). These estimates show clearly that the variation of Hg° concentration in the air of the snow and the subsequent incorporation flux should induce insignificant changes in the divalent mercury content of the snow over a short period.

Transport and consumption rate of Hg° in the air of the snowpack. Before discussing the possible physical and chemical phenomenon at the origin of Hg° depletion in the snow air, we propose a brief description of transport processes (diffusion and ventilation) occurring in the snowpack. These processes must be taken into account in order to assess the transfer velocity of Hg° from the atmosphere to the snowpack. Diffusion of air in the snowpack is thought to be a relatively slow process that is influenced by gradients in concentration and temperature. Tang and Mc Connell (1996) have estimated that penetration of air in snow was ~18 cm/h. Using this estimate, the vertical diffusion of Hg° from the snow surface to the bottom of the snowpack at Station Nord could last ~7 hours. This value does not take into account the ventilation of the snowpack.

Ventilation is a phenomenon that increases the rate of transfer of chemical species in the snowpack. The variation of surface pressures due to the wind on the snow surface generates a natural ventilation of the snowpack creating interstitial airflow. During this experiment, no studies of the ventilation of the snowpack were done. Instead, the conclusions and the observations made by Albert *et al.* (2002) on the seasonal snowpack in Alert, Canada, were extrapolated. Alert is located at nearly the same latitude as Station Nord (82°27.28'N, 62°29.69'W) and the snowpack was thinner (~50 cm). In the field conditions of Alert, Albert *et al.* (2002) tested different scenarios of the influence of surface wind speeds on snowpack ventilation. The authors indicate that the entire snowpack is subject to interstitial airflow during wind events, but this interstitial airflow varies with depth and the wind surface velocity. For light winds (2-4 m/s) the interstitial airflow can decrease by a factor of 4 between the surface and near the ground. For moderate winds (7-9 m/s), this ratio can reach 6. For those two wind situations, the upper part of the snowpack is more affected by this change than the bottom. Because the Station Nord snowpack is more than twice the thickness of the Alert snowpack, we estimated that the difference between the top and the bottom can be higher suggesting that the bottom part of the snowpack is less influenced by interstitial airflow. This hypothesis is in agreement with the observations we made for snowpack temperatures (figure IV.4). The greatest variations (~26 %) of temperature during all the

experiments occurred in the first 40 cm whereas these variations are lower for the deepest layers (~ 7 %). The deepest layers are thus more isolated from the atmospheric air. The impact of ventilation on chemical exchanges probably increases the rate of Hg° transfer from the snow surface to the bottom of the pack. The depletion of Hg° inside the snowpack is probably driven by a fast process leading to a lifetime of Hg° in the pack less than ~7 hours.

Discussion

The phenomenon at the origin of the observed decrease of Hg° concentration in the air of the snow is a fast process leading to the consumption of Hg°. In the following part we examine two hypothesis : 1) adsorption of Hg° onto snow surfaces and 2) fast oxidation of Hg° into Hg(II).

1. Adsorption of Hg° on snow

The adsorption depends on the concentration and partial pressure of Hg° in the air of snow, the snow density (d), the Specific Surface Area (S.S.A.) of the snow, the height of the snow column (h) and the temperature (T) of the snow. We can estimate roughly that the quantity $Q(Hg°)_{ads}$ of Hg° adsorbed on a surface (*i.e.* snow in our case) is given by the following equation :

$$(3) \qquad Q(Hg°)_{ads} = P(Hg°)_{int} \times SSA \times d \times h \times \exp\left(-\frac{E}{RT}\right),$$

where $P(Hg°)_{int}$ is the partial pressure of Hg° in the air of snow;
E is the energy of adsorption and R = 8.32 J K^{-1} mol^{-1} (ideal gas law constant).

In figure IV.6 a linear relationship is obtained between $\ln[P(Hg°)_{int}]$ and 1/T with a slope of 7319.6 and a value of –60.33 for the intersection of the regression line and the Y-axis. The slope allows us to reach the energy of Hg° on snow calculated to be ~61 kJ mol^{-1}. This energy is in good agreement with the energy of Hg° volatilisation calculated with thermodynamical data and also the energy of Hg° volatilisation from soils given by Bahlmann *et al.* (2002) (personal communication) obtained with flux chambers.

Taking into account the snowpack thickness of 120 cm, an average density of snow around 0.25 g/cm^3, an average S.S.A. for polar snow of 500 cm^2/g (Cabanes *et al.*, 2002), we obtain $Q(Hg°)_{ads} \sim 9.5\times10^{-23}$ Pa in the Station Nord snowpack. The partial pressure of Hg° in

the air of a layer at 40 cm depth and 253 K is estimated to be ~(1×10^{-13} - 1×10^{-14}) Pa. The ratio between Hg° adsorbed on snow and gaseous Hg° in interstitial air in equilibrium clearly shows that Hg° is weakly adsorbed on snow.

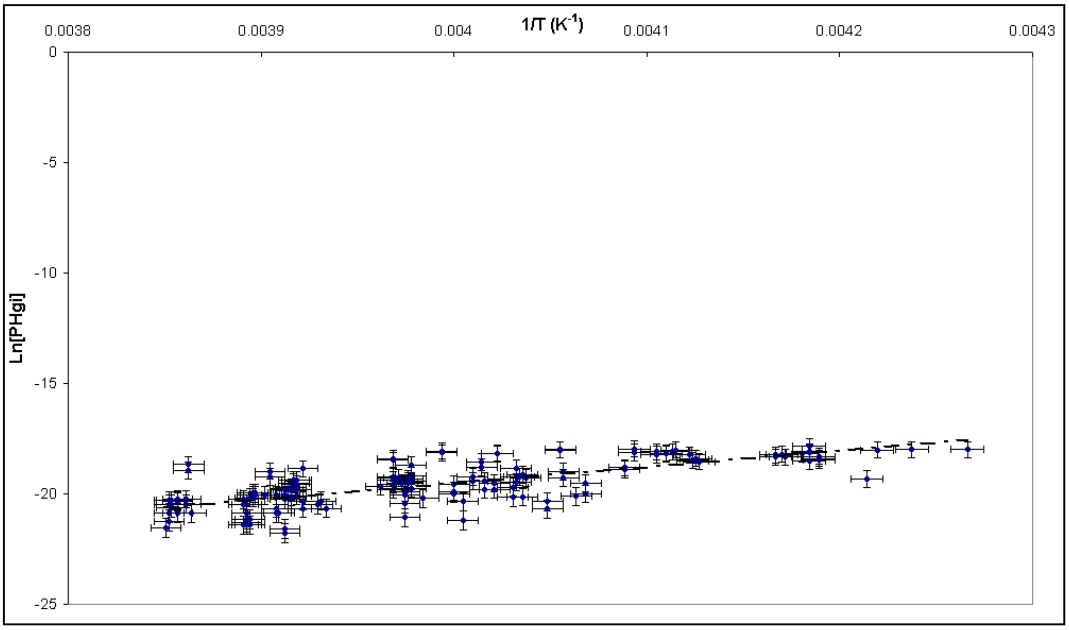


Figure IV.6 *Relation between ln [P(Hg°)] in interstitial air of snow and 1/T (K^{-1}) for the characterisation of Hg° adsorption onto snow.*

As a comparison, Seigneur *et al.* (1998) pointed out, taking into account all the studies published in the literature on the adsorption of mercury on carbon, that Hg° is weakly adsorbed on carbon particles and the time to reach the equilibrium is several hours. Comparing the adsorption coefficients for Hg° and Hg(II), it appears that Hg(II) must adsorb more readily onto carbon particles than Hg° (Seigneur *et al.*, 1998).

One can notice that Hg° concentration in the air of the snowpack decreases as the temperature increases. If we estimate that Hg° in the air of snow is in equilibrium with Hg° adsorbed on snow, adsorption would be greater where the temperature is low (*i.e.* at the surface of the snowpack) than where the temperature is high (*i.e.* at the bottom of the snowpack). Figure IV.7 presents the relation between Hg° in the interstitial air of snowpack and the temperature. A linear relationship exists between these two parameters, as follow :

$$(4) \qquad Hg°(z) = -0{,}0564\times T_z + 14.59 \ (r^2 = 0.71, n= 173),$$

where Hg° concentration (ng/m^3) is a function of depth (z) in cm and T_z is the temperature (K) at the depth z. If Hg° was rapidly adsorbed on snow grains, then Hg° concentration in the air of the top layers of the snowpack would be lower than in the deepest layers. Snow S.S.A.

decreases rapidly with time (Cabanes *et al.*, 2002), thus the deepest snow layers (the oldest ones) have lower S.S.A. than upper layers. As a consequence, if snow is less adsorbent at 120 cm depth than at 20 cm, the Hg° concentration in the air of deepest snow layers should be higher than Hg° content of upper layers. For these reasons, we suggest that the decrease of Hg° is not the result of Hg° adsorption onto snow grains.

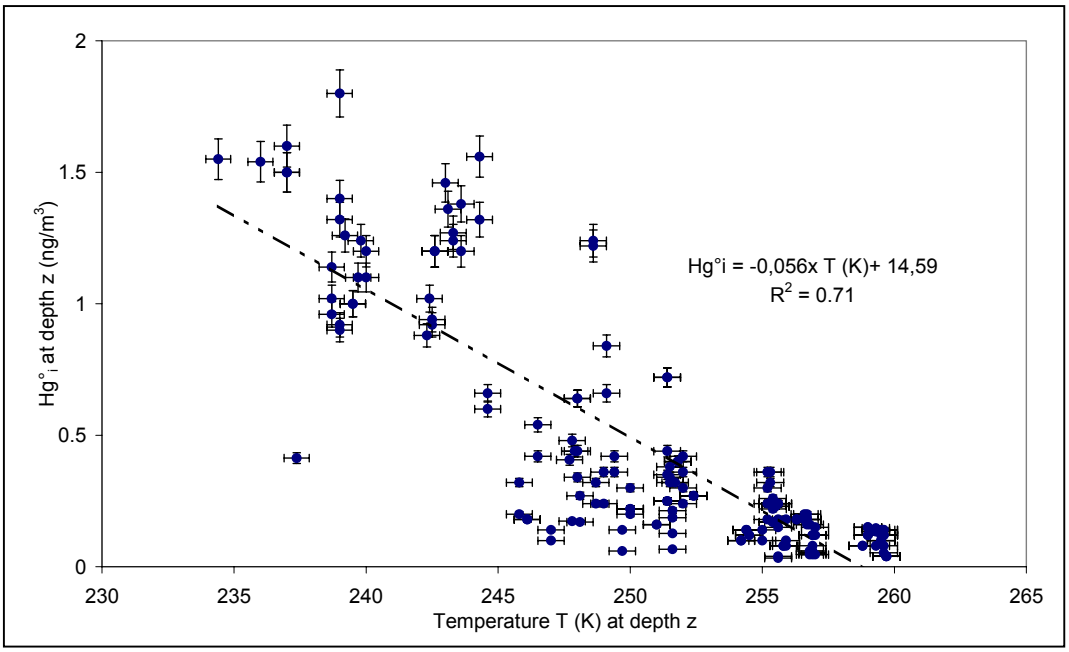


Figure IV.7 *Relation between Hg° concentration (ng/m³) in interstitial air of snowpack and the temperature (K) at the same depth.*

2. Oxidation of Hg° in the interstitial air of the snowpack

The experiment started on February 25th, 2002 during twilight. It ended on March 15th, 2002 when the solar irradiation had increased to reach a solar zenith angle of about 6°. In order to explain the profile presented in figure IV.5, we investigate the hypothesis that chemical transformation of elemental mercury may be caused by active species that can be generated in the polar atmosphere during twilight and under weak solar irradiation. These transformations may occur in the snow, even though we do not have ancillary data and kinetic numbers to support these possible transformations.

Production of potential oxidants in a low-irradiated snowpack. Honrath *et al.* (1999) and Summer and Shepson (1999) have estimated that the snowpack in polar regions was chemically active during spring times. In the Arctic, the chemistry of halogenated species was

very active leading to the formation of Br_2 (~50 ppt) and HOBr (~10 ppt) during the night (Fan and Jacob, 1992). Moreover, an active chemistry is observed in the dark with ozone and sea salts in the snowpack (Oum *et al.*, 1998) following the chemical pathways :

(5) $O_3 + Br^- \rightarrow OBr^- + O_2$

(6) $OBr^- + H^+ \rightarrow HOBr$

(7) $HOBr + Br^- \rightarrow Br_2 + OH^-$

(8) $HOBr + Cl^- \rightarrow BrCl + HO^-$

(9) $BrCl + H_2O \rightarrow HOBr + HCl$

(10) $BrCl + Br^- \rightarrow Br_2 + Cl^-$

Various halogenated compounds are produced in polar atmosphere such as BrCl, HOBr and Br_2 but at the snow/air interface the chemistry leads mainly to the formation of Br_2. Taking into account the standard enthalpy of formation ($\Delta H°_f$) of $Br^{\cdot}$ radical, $Cl^{\cdot}$ radical, BrCl and HOBr (Watson *et al*, 1988), the photolysis wavelengths are 620 nm, 549 nm and 580 nm for Br_2, BrCl and HOBr respectively. The wavelengths necessary to photolyse Br_2, BrCl and HOBr can be found in the snowpack (King and Simpson, 2001), indicating clearly that from a photochemical point of view these species can be photolysed. If we take into account the speed of the photolysis reactions, it appears that under polar conditions (*i.e.* concentrations of Br_2, BrCl and HOBr and their respective photolysis kinetic constants given by Roth *et al.* (1996)), the production of $Br^{\cdot}$ is mainly the result of Br_2 photolysis since the photolysis speeds of BrCl and HOBr are clearly lower than those of Br_2. Furthermore, HOBr and BrCl, in the presence of Br^- in snow, generate Br_2 by reactions (7) and (10). Thus, bromine radical can be generated in our field conditions in the air of snow during both twilight and weak solar irradiation. In interstitial air of snow, $Br^{\cdot}$ radicals seem to be really active considering the correlation obtained between ozone and ethyne (Arya *et al.*, 1999). It is noteworthy that $Br^{\cdot}$ radicals can be formed even in absence of light by heterogeneous processes. When bromine radicals are generated, the reaction between the radical and ozone is extremely fast. This reaction is several orders of magnitude faster than the reaction between Hg° and $Br^{\cdot}$. The formation of $BrO^{\cdot}$ radical in the air of snow appears clearly to be possible since ozone is present in the air of snow (Albert *et al.*, 2002). $OH^{\cdot}$ radical can also be generated in the air of the snowpack (Dominé and Shepson., 2002) with higher concentrations (~0.03 pptv) than those predicted by gas-phase chemistry.

Chemical reactions involving Hg°. Taking into account these active species in the interstitial air of snowpack, we propose the following chemical mechanisms involving elemental mercury :

$$(11) \qquad Hg(0) + \left\{ \begin{matrix} BrCl \\ Br_2 \\ HOBr \\ Br^{\bullet} \\ BrO^{\bullet} \\ OH^{\bullet} \end{matrix} \right\} \xrightarrow{k_{11}} Hg\ (II)_g \xleftrightarrow{k_{12},\, k_{-12}} Hg\ (II)_{ads},$$

where k_{11} is the kinetic constant of reaction between Hg(0) with BrCl and/or Br_2 and/or HOBr, and/or $Br^{\cdot}$ and/or $BrO^{\cdot}$ and/or $OH^{\cdot}$;

k_{12} is the kinetic constant of adsorption of $Hg(II)_g$ onto snow ; k_{-12} is the kinetic constant of desorption of $Hg(II)_{ads}$ from the snow to the interstitial air of snowpack.

The relation obtained between temperature and Hg° in the interstitial air (figure IV.7) can be explained with such chemical pathways. When Hg° is chemically transformed, the $Hg(II)_g$ formed is immediately adsorbed onto snow, as already observed on carbon particles (Seigneur *et al.*, 1998). The adsorption of $Hg(II)_g$ is favored in the upper part of the snowpack as the temperatures are low. The transport of mercury into the interstitial air of the snowpack is allowed by the interstitial airflow. As discussed previously, this interstitial airflow decreases with depth. When this air is transported to the deepest parts of the snowpack, the elemental mercury reacts with active species as described with the reaction (11) and the kinetic of this oxidation is increased as the temperature increases. The $Hg(II)_g$ formed is adsorbed on the snow, and the desorption of this specie is not favored since the temperature variations in the deepest layers are weak during all the experiment.

Possible Effects of Halogenated Compounds. To identify which oxidants could be at the origin of Hg° depletion in interstitial air, we calculated lifetime of Hg° for each reaction in the gaseous phase with respect to both concentrations of each oxidant in the arctic atmosphere and the kinetic constant available for each reaction. The lifetime of Hg° (τ) is defined as follows :

$$(12) \qquad \tau = \frac{[Hg°]}{[v_d]} = \frac{1}{k_{11} \cdot [Ox]},$$

where [Ox] is the concentration of the oxidant (BrCl, Br_2, HOBr, $Br^{\cdot}$, $BrO^{\cdot}$ and $OH^{\cdot}$) ;

v_d the reaction speed of the transformation of Hg° with the oxidant ; k_{11} the kinetic constant of the oxidation reaction.

The results are presented in the table IV.2. Considering our lifetime estimations for Hg°, the oxidation by $Br^{\cdot}$ and/or $BrO^{\cdot}$ radicals could be responsible for Hg° depletion observed in the air of the snowpack. The lifetimes obtained are of the same order than the rate of Hg° transfer calculated with diffusion and ventilation. Furthermore, Boudries and Bottenheim (2000) have indicated that the $BrO^{\cdot}$ radical was probably more responsible for Hg° depletion in the atmosphere than the $Br^{\cdot}$ radical. In fact, $Br^{\cdot}$ radical reacts more rapidly with ozone than with Hg° to produce $BrO^{\cdot}$ (Honninger, 2001). So the kinetic constant of the reaction between Hg° and $BrO^{\cdot}$ is probably underestimated. If this assumption is true, the lifetime of Hg° would be lower than ~0.8-8 hours. Lu *et al.* (2001) proposed that the reaction between Hg° and $BrO^{\cdot}$ could take place with sub-zero temperatures favouring heterogeneous surface chemistry by which sea salt halides are converted.

Oxidants	Kinetic constants k_{11} ($molec^{-1}.cm^3.s^{-1}$)	Oxidant concentrations	Hg° lifetimes
Br_2	$\leq 4.1\times10^{-16}$ [(a)] $(0.9\pm0.2)\times10^{-16}$ [(b)]	7-50 ppt [(c)]	80-800 days
$OH^{\cdot}$	$(8.7\pm2.8)\times10^{-14}$ at 298 K [(d)] $(1.6\pm0.2)\times10^{-11}$ at 343 K [(e)]	10^5-10^6 radicals/cm^3 [(b)]	133-1330 days
$Br^{\cdot}$	$(3.2\pm0.4)\times10^{-12}$ [(b)]	10^7-10^8 radicals/cm^3 [(b)]	0.8-8 hours
$BrO^{\cdot}$	3.2×10^{-12} [(f)]	10^7-10^8 radicals/cm^3 [(g)]	12 hours [(h)]
HOBr	No kinetic constant	30 ppt [(f)]	n.d [(e)]
BrCl	No kinetic constant	4 ppt [(f)]	n.d [(e)]

(a) Seigneur *et al.,* 1994
(b) Arya *et al.*, 2002
(c) Dickerson *et al.*, 1999
(d) Sommar *et al.*, 2001
(e) Miller *et al.*, 2001
(f) Estimation based on atmospheric measurements of $BrO^{\cdot}$ and Hg° (Honninger, 2001)
(g) Taken as an upper limit.
(h) Taken as an upper limit ; probably lower because $BrO^{\cdot}$ radical is probably more responsible for Hg° depletion in the atmosphere than the $Br^{\cdot}$ radical (Boudries and Bottenheim, 2000).
(i) Not determined

Tableau IV.2 *Calculated lifetimes of Hg° in the interstitial air of the snowpack.*

For the reaction with BrCl and HOBr in the gaseous phase, no kinetic constants are available in the literature. These reactions, proposed by Lindberg *et al.* (2002), could occur at the interface between snow and the atmosphere. They also suggested that BrCl is not likely to cause the *in situ* formation of Hg(II) as it can be rapidly photolysed under solar conditions. If the reactivity of Hg° with BrCl is still unknown in the gaseous phase, the reaction between Hg and BrCl has been studied in detail in aqueous phase. Indeed BrCl is a strong oxidative agent that is used for the determination of total mercury in liquid samples (Bloom and Crecelius, 1983). The reaction kinetic appears to be rapid as described by Sczakacss *et al.* (1980) and Bloom and Crecelius (1983). The reaction between Hg° and BrCl in the gaseous phase with possible heterogeneous mechanisms (Ocampo *et al.*, 1987) on the snow could be at the origin of Hg° transformation in the air of the snowpack leading to the formation of $HgCl_2$. Moreover ice crystals are known to have disordered surfaces, which can give catalytic properties to snow surfaces (Takenaka *et al.*, 1992). The reaction between Hg° and BrCl is a redox reaction implying electron exchange. The hydrogen bounds on the snow grain surfaces can allow this electron transfer and then form $HgCl_2$ on the surface (Ocampo, personal communication). Even if this reaction is thermodynamically possible, no kinetic data is available to prove a possible fast reaction between BrCl and Hg°. Furthermore, in our field conditions BrCl is photolyzed and/or transformed in the snowpack to Br_2 by reaction (10). Its influence during polar winter, when no radiation is available, is probably enhanced.

The reaction with HOBr could not explain the Hg° depletion since HOBr can be photolyzed or transformed to Br_2 in the snowpack by reaction (7).

Implication for polar environments. In conclusion, the rapid decrease of Hg° in the air of the snowpack with depth may be the result of the rapid transformation of Hg° with bromine species generated in the snowpack. These bromine species, especially $Br^{\cdot}$ and $BrO^{\cdot}$, are produced by interactions between sea-salts and ozone with acid snow influenced by Arctic Haze. The lifetime obtained for Hg° with these species could explain such a rapid decrease in the air of the snowpack and is consistent with the transfer rate of Hg°. These active species may lead to a rapid decrease of Hg° in the air of snow and then to the deposition of Hg(II) in the snowpack. However, owing to the partition of Hg species between air and snow and the resulting flux from the atmosphere to the snowpack, we believe that during our experiment the consumption of Hg° had a weak influence on Hg levels in snow.

Surprisingly, Albert *et al.* (2002) observed a similar profile for interstitial ozone in arctic snow. Ozone and gaseous mercury depletions in the air of the snow could be two phenomenon of the same origin. As it seems to be in the atmosphere during mercury depletion events (Schroeder *et al.*, 1998), we suggest that a fast reaction with a strong oxidative agent leads to these depletion in the snow. Similarly to M.D.E. observed in polar atmosphere, we could have a permanent mercury depletion event in the snowpack in Station Nord at this time of year. Consequently, the snowpack would act as a sink for atmospheric Hg°. Further investigations need to be conducted to characterize which the oxidants involved in these reactions are. We need to clarify if the Hg° depletion in the snowpack is a permanent event or a reaction depending on the field conditions (type of snow, presence of sea water, temperature, atmospheric composition) and on the irradiation intensity. The answers to these questions should help to assess the role of the snowpack in the biogeochemical Hg cycle and its impact on the atmospheric reservoir.

Acknowledgements

We would like to thank the Paul Emile Victor Institute (I.P.E.V.) for its financial support (Program CHIMERPOL n°399), the Royal Danish Air Force (R.D.A.F.) and especially John Lau Hansen, Arctic coordinator. We particularly want to thank the crew at Station Nord for their constant help during our field experiment, Jakob O. Larsen, Thomas A. Iversen, Asger Mathiesen, Martin R. Arvensen and Dennis P. Christensen and their excellent knowledge about Arctic life. We would like to thank Henrik Skov from the National Environmental Research Institute (N.E.R.I.) for giving us this great opportunity to participate to this polar field experiment and Bjarne Jensen from N.E.R.I. for his technical help during our stay in station Nord. We would like to express our thanks to Sonia Nagorski for her helpful comments on the paper and her help to improve the English of this paper.

References

Agocs M.M., R.A. Etzel, R.G. Parrish, D.C. Paschal, P.R. Campagna, D.S. Cohen, E.M. Kilbourne and J.L. Hesse, Mercury exposure from interior latex paint, *New England J. Med. 323(16)*, 1096-1101, 1990.

Albert, M.A., A.M. Grannas, J.W. Bottenheim, P.B. Shepson and F.E. Perron Jr., Processes and properties of snow-air transfer in the high Arctic with application to interstitial ozone at Alert, Canada, *Atmos. Environ., 36*, 2779-2787, 2002.

Arya P.A., J.F. Hopper and G.W. Harris, C_2-C_7 hydrocarbon concentrations in Arctic snowpack interstitial air : Potential presence of active Br within the snowpack, *J. Atmos. Chem. 34*, 55-64, 1999.

Arya P.A., A. Khalizov and A. Gidas, Reactions of gaseous mercury with atomic and molecular halogens : kinetics, product studies, and atmospheric implications, *J. Atmos. Chem., 106*, 7310-7320, 2002.

Bales R.C., J.R. McConnel, M.V. Losleben, M.H. Conklin, K. Fuhrer, A. Neftel, J.E. Dibb, J.D.W. Kahl and C.R. Stearns, Diel variations of H_2O_2 in Greenland : a discussion of the cause and effect relationship, *J. Geophys. Res., 100*, 18,661-18,668, 1995.

Berg T., J. Bartnicki, J. Munthe, H. Lattila, J. Hrehoruk and A. Mazur, Atmospheric mercury species in the European Arctic : measurements and modelling, *Atmos. Environ., 35*, 2569-2582, 2001.

Bloom N.S. and E.A. Crecelius, Determination of mercury in seawater at sub-nanogram per liter levels, *Marine Chem., 14*, 49-59, 1983.

Boudries H. and J.W. Bottenheim, Cl and Br atom concentrations during a surface boundary layer ozone depletion event in the Canadian High Arctic, *Geophys. Res. Lett., 27*, 517-520, 2000.

Bourgoin, L.M., I. Quiroga, O. Malm and J.L. Guyoy, Mercury pollution due to gold-mining in the Bolivian Amazonian basin, *Presented at the 5th International Conference on Mercury as a Global Pollutant*, Rio de Janeiro, Brazil, 1999.

Cabanes A., L. Legagneux and F. Dominé, Evolution of the specific surface area and of crystal morphology of Arctic fresh snow during the ALERT 2000 campaign, *Atmos. Environ., 36*, 2767-2777, 2002.

Dickerson R.R., K.P. Rhoads, T.P. Carsey, S.J. Oltmans, J.P. Burrows and P.J. Crutzen, Ozone in the remote marine boundary layer : a possible role for halogens, *J. Geophys. Res., 104*, 21,385-21,395, 1999.

D'Itri, F.M., Mercury contamination- What we have learned since Minamata. *Environ. Monit. Assess., 19*, 165-182, 1991.

Dominé F. and P.B. Shepson, Air-Snow interactions and atmospheric Chemistry, *Science, 297*, 1,506-1,510, 2002.

Dommergue A., C.P. Ferrari, P.-A. Gauchard, C.F. Boutron, L. Poissant, M. Pilote, F. Adams and P. Jitaru, The fate of mercury species in a sub-arctic snowpack during the snowmelt, *Geophys. Res. Lett., 30(12)*, 1621, 2003a.

Dommergue A., C.P. Ferrari and C.F. Boutron, First investigation of an original device dedicated to the determination of gaseous mercury in interstitial air in snow, *Anal. Bioanal. Chem., 375*, 106-111, 2003b.

Dommergue A., C.P. Ferrari, L. Poissant and C.F. Boutron, Chemical and photochemical processes at the origin of the diurnal cycle of gaseous mercury within the snow-pack at Kuujjuarapik, Whapmagoostui, Québec, *Environ. Sci. Technol., 37*, 3289-3297, 2003c.

Ebinghaus R., H. Kock, C. Temme, J.W. Einax, A.G. Lowe, A. Richter, J.P. Burrows and W. Schroeder, Antarctic springtime depletion of atmospheric mercury. *Environ. Sci. Technol., 36*, 1238-1244, 2002.

Fan S.M. and D.J. Jacob, Surface ozone depletion in arctic spring sustained by bromine reactions on aerosols, *Nature, 359*, 522-524, 1992.

Ferrara R., B. Mazzolai, E. Lanzillotta, E. Nucaro and N. Pirrone, Volcanoes as emission sources of atmospheric mercury in the Mediterranean basin, *Sci. Tot. Environ., 259*, 115-121, 2000.

Grannas A., P.B. Shepson, C. Guimbaud, A.L. Sumner, M. Albert, W. Simpson, F. Domine, H. Boudries, J. Bottenheim, H.J. Beine, R. Honrath and W. Zhou, A study of carbonyl compounds and photochemistry in the Arctic atmospheric boundary layer, *Atmos. Environ., 36*, 2733-2742, 2002.

Greenwood M.R., Methylmercury poisoning in Iraq, An epidemiological study of the 1971-1972 outbreak, *J. App. Toxicol., 5(3)*, 1985.

Guimbaud C., A.M. Grannas, P.B. Shepson, H. Boudries, J.W. Bottenheim, J.D. Fuentes, F. Domine, S. Houdier, S. Perrier, T.B. Biesenthal and B.G. Splawn, Importance of the

snowpack in processing acetaldehyde and acetone in the Arctic atmospheric boundary layer, *Atmos. Environ., 36*, 2743-2752, 2002.

Heidam N.Z., P. Wahlin and J.H. Christensen, Tropospheric gases and aerosols in northeast Greenland, *J. Atmos. Sci., 56*, 261-278, 1999.

Honninger G., Halogen Oxide Studies in the Boundary Layer by Multi Axis Differential Optical Absorption Spectroscopy and Active Longpath-DOAS, PhD thesis, University of Heidelberg, 2001. (http://www.ub.uni-heidelberg.de/archiv/1940).

Honrath R.E., M.C. Peterson, S. Guo, J.E. Dibb, P.B. Shepson and B. Campbell, Evidence of NO_x production within or upon ice particles in the Greenland Snowpack, *Geophys. Res. Lett., 26*, 695-698, 1999.

Honrath R.E., M.C. Peterson, M.P. Dziobak, J.E. Dibb and S.A. Green, Release of NOx from sunlight irradiated midlatitude snow, *Geophys. Res. Lett., 27*, 2237-2240, 2000.

Hutterli M.A., J.R. McConnel, R.W. Stewart, H.W. Jacobi, and R.C. Bales, Impact of temperature-driven cycling of hydrogen peroxide (H_2O_2) between air and snow on the planetary boundary layer, *J. Geophys. Res., 106*, 15,395-15,404, 2001.

Jitaru P., H.G. Infante and F.C. Adams, Multicapillary Gas Chromatography Coupled to Inductively coupled Plasma-Time-of-Flight Mass Spectrometry for Rapid Mercury Speciation Analysis, *Analytica Chimica Acta, 489*, 45-57, 2003.

Jones A.E., R. Weller, E.W. Wolff and H.W. Jacobi, Speciation and rate of photochemical NO and NO_2 production in Antarctic snow, *Geophys. Res. Lett., 27*, 345-348, 2000.

Jourdain B. and M. Legrand, Year-Round records of bulk and size-segragated aerosol composition, HCl and HNO_3 levels in the Dumont d'Urville (coastal Antarctica) atmosphere : implications for sea-salt aerosol fractionation in winter and summer, *J. Geophys. Res.*, In press, 2003.

King M. and W.R. Simpson, Extinction of UV radiation in Arctic snow at Alert, Canada (82°N), *J. Geophys. Res., 106*, 12,499-12,507, 2001.

Landers D., J. Ford, C. Gubala, M. Monetti, B.K. Lasorsa and J. Martinson, Mercury in vegetation and lake sediments from the U.S. Arctic, *Water Air Soil Pollut., 80*, 591-601, 1995.

Landis M.S., R.K. Stevens, F. Schaedlich and E.M. Prestbo, Development and characterisation of an annular denuder methodology for the measurement of divalent reactive gaseous mercury in ambient air, *Environ. Sci. Technol., 36*, 3000-3009, 2002.

Lebel J., M. Roulet, D. Mergler, M. Lucotte and F. Larribe, Fish Diet and Mercury Exposure in a Riparian Amazonian Population, *Water Air Soil Pollut., 97*, 31-44, 1997.

Lindberg S.E., S. Brooks, C.J. Lin, K.J. Scott, M.S. Landis, R.K. Stevens, M. Goodsite and A. Richter, Dynamic oxidation of gaseous mercury in the Arctic troposphere at polar sunrise, *Environ Sci. Technol., 36*, 1245-1256, 2002.

Lindqvist O. and H. Rodhe, Atmospheric mercury-a review, *Tellus, 37B*, 136-159,1985.

Lu J.Y., W.H. Schroeder, L.A. Barrie, A. Steffen, H.E. Welch, K. Martin, L. Lockhart, R.V. Hunt, G. Boila and A. Richter, Magnification of atmospheric mercury deposition to polar regions in springtime: the link to tropospheric ozone depletion chemistry, *Geophys. Res. Lett., 28 (17)*, 3,219-3,222, 2001.

Mason R.P., W.F. Fitzgerald and F.M.M. Morel, The biogeochemical cycling of elemental mercury : anthropogenic influences, *Geochimica Cosmochimica Acta, 58(15)*, 3191-3198, 1994.

Miller G.C., J. Quashnick and V. Hebert, *Abstr. Pap. Am. Chem. Soc. 221st*, AGRO-016, 2001.

Ocampo J., B. Schmitt and J. Klinger, Chemical reactivity on the disordered surfaces : The case of ice, *J. Phys., C1*, 557-563, 1987.

Oum K.W., M.J. Lakin and B.J. Finlayson-Pitts, Bromine activation in the troposphere by the dark reaction of O_3 with seawater ice, *Geophys. Res. Lett., 25*, 3923-3926, 1998.

Pirrone N., G.J. Keeler and I. Allegrini, Particle size distribution of atmospheric mercury in urban and rural areas, *J. Aerosol Sci., 27*, S13-S14, 1996.

Poissant L. and M. Pilote. Atmospheric mercury and ozone depletion events observed at low latitude along the Hudson Bay in northern Quebec (Kuujjuarapik, 55°N), *Presented at the 6th International Conference on Mercury as a Global Pollutant*, Minamata, Japan, 2001.

Roth E., S.Johanning, H. London and S. Huber-Thives, Description of a photon flux model for the determine of photodissociation coefficients, *Berichte des Forschungszemtrums Jülich*, 1996.

Schroeder W.H. and J. Munthe, Atmospheric mercury - An overview, *Atmos. Environ., 32*, 809-822, 1998.

Schroeder W.H., K.G. Anlauf, L.A. Barrie, J.Y. Lu, A. Steffen, D.R. Schneeberger and T. Berg, Arctic springtime depletion of mercury, *Nature, 394*, 331-332, 1998.

Schroeder W.H., A. Steffen, K. Scott, T. Bender, E. Prestbo, R. Ebinghaus, J.Y. Lu and S.E. Lindberg, Summary report : first international Arctic atmospheric mercury research workshop, *Atmospheric Environment, 37 (18)*, 2551-2555, 2003.

Sczakacss O., A. Lasztity and Z. Horvat, Breakdown of organic mercury compounds by hydrochloric acid-permanganate or bromine monochloride solution for the determination of mercury by cold vapour atomic absorption spectrometry, *Anal. Chim. Acta, 121*, 219-224, 1980.

Seigneur C., J. Wrobel and E. Constantinou, A chemical kinetic mechanism for atmospheric inorganic mercury, *Environ. Sci. Technol., 28*, 1589-1597, 1994.

Seigneur C., H. Abeck, G. Chia, M. Reinhard, N. Bloom, E. Prestbo and P. Saxena, Mercury adsorption to elemental carbon (soot) particles and atmospheric particulate matter, *Atmos. Environ, 32*, 2,649-2,657, 1998.

Sommar J., K. Gardfeldt, D. Stromberg and X. Feng, A kinetic study of the gas-phase reaction between the hydroxyl radical and atomic mercury, *Atmos. Environ., 35*, 3,049-3,054, 2001.

Steffen A., W. Schroeder, J. Bottenheim, J. Narayan and J. Fuentes, Atmospheric mercury concentrations : measurements and profiles near snow and ice surfaces in the Canadian Arctic during Alert 2000, *Atmos. Environ., 36*, 2653-2661, 2002.

Sumner A.L. and P.B. Shepson, Snowpack production of formaldehyde and its effect on the Arctic troposphere, *Nature, 398*, 230-233, 1999.

Sumner A.L., P.B. Shepson, A.M. Grannas, J.W. Bottenheim, K.G. Anlauf, D. Worthy, W.H. Schroeder, F. Domine and S. Houdier, Atmospheric chemistry of formaldehyde in the Arctic troposphere at polar sunrise, and the influence of the snowpack, *Atmos. Environ., 36*, 2553-2562, 2002.

Takenaka N., A. Ueda and Y. Maeda, Acceleration of the rate of nitrite oxidation by freezing in aqueous solution, *Nature, 358*, 736-738, 1992.

Tang T. and J.C. McConnel, Autocatalytic release of bromine from Arctic snowpack during polar sunrise, *Geophys. Res. Lett., 23*, 2633-2636, 1996.

U.S. Naval Observatory, http://aa.usno.navy.mil, consulted on October 17th, 2002.

Wagemann R., S. Innes and P.R. Richard, Overview and regional/temporal differences of heavy metals in Arctic whales and ringed seals in the Canadian Arctic, *Sci. Total Environ., 186*, 41-66, 1996.

Watson R.T., M.J. Prather and M.J. Kurylo, Present state of knowledge of the upper atmosphere 1988 : An assessment Report. *NASA Reference Publication 1208*, 200 p., 1988.

IV.3 Dynamique du mercure dans un manteau neigeux faiblement irradié. Emergence de périodes de production de Hg°.

IV.3.1 Présentation de l'article 3

L'étude présentée dans l'article 3 s'est déroulée dans la continuité des expériences précédentes (article 2), à Station Nord au nord-est du Groenland, du 5 au 13 mars 2002. Nous avons mesuré en continu, en utilisant le GAMAS couplé à un analyseur de mercure Gardis, les concentrations en mercure élémentaire gazeux dans l'air de la neige, d'abord à une profondeur de 20 cm, puis ensuite à une profondeur de 40 cm. Pendant cette période, les concentrations en mercure gazeux atmosphérique à 4,5 mètres au-dessus de la neige étaient mesurées au moyen d'un analyseur Tekran 2537A. Les données de concentrations en ozone, la vitesse et la direction du vent et l'irradiation solaire globale étaient aussi mesurées. Une description complète de ce site et de l'instrumentation est proposée dans l'article 1 ; les caractéristiques du manteau neigeux et les conditions d'ensoleillement sont données dans l'article 2.

Les résultats relatifs aux 4 premiers jours de mesures de Hg° à la profondeur de 20 cm sont représentés sur la figure IV.9, et ceux concernant les 5 jours suivants de mesures à 40 cm sur la figure IV.10. Pour les deux profondeurs, les concentrations en Hg° mesurées dans l'air de la neige augmentent de manière significative à la tombée de la nuit, jusqu'à un maximum supérieur aux concentrations atmosphériques vers 2:00 du matin (1,5-3,0 ng/m^3 à 20 cm et 2-4 ng/m^3 à 40 cm). Les concentrations chutent ensuite pour atteindre des valeurs diurnes (0,8-1,0 ng/m^3 à 20 cm et 0,2-0,5 ng/m^3 à 40 cm) inférieures aux niveaux atmosphériques. Les couches de neige plus profondes ne semblent pas affectées par ces variations. Notons également que ces mesures ont été effectuées en l'absence de « Mercury Depletion Event ». En effet, les concentrations en ozone mesurées dans l'atmosphère sont relativement stables à des valeurs proches de 40 ppbv (*cf.* figure IV.8).

Deux tendances apparaissent clairement dans ces mesures : l'existence d'une phase de consommation de Hg° et celle d'une production de Hg°. Nous pensons que ces différentes phases sont le résultat d'une compétition entre des réactions d'oxydation et de réduction.

D'une part, des processus d'oxydation de Hg° par des oxydants puissants comme les radicaux bromés sont certainement à l'origine de la consommation de Hg° dans le manteau neigeux. Ce point a été développé dans l'article 2 précédent.

D'autre part, nous voyons l'émergence de périodes de production de Hg° dans ce manteau neigeux conduisant à des flux vers l'atmosphère voisins de 0,06-0,40 ng/m^2/h à leur maximum. Cette production est certainement le résultat combiné d'une perte d'efficacité des processus d'oxydation et de la prépondérance de la réduction de complexes de mercure divalent. Cette réduction existe pendant la journée mais est bien moins efficace que l'oxydation. Le réducteur puissant du mercure divalent qu'est $HO_2^{\cdot}$, produit par la photolyse du formaldéhyde par exemple, serait le réactif privilégié. Cependant, ce composé n'est plus produit par cette voie pendant la nuit. La réduction du mercure divalent implique donc l'existence d'une source nocturne de $HO_2^{\cdot}$. Des concentrations importantes en $HO_2^{\cdot}$ ont été parfois observées la nuit (Holland *et al.*, 2003) et il apparaît qu'une production nocturne de radicaux $HO_2^{\cdot}$ est possible par l'intermédiaire d'une réactivité entre $NO_3^{\cdot}$ et des aldéhydes et des cétones (Mihelcic *et al.*, 1993; Carslaw *et al.*, 1997). Cependant de telles réactions et des niveaux nocturnes de $HO_2^{\cdot}$ n'ont jamais été mis en évidence en atmosphère polaire.

Le manteau neigeux à Station Nord est donc également une source de mercure atmosphérique à cette période de l'année. En fait, même pendant une période d'irradiation solaire très faible, on voit l'émergence de phénomènes de production de Hg° dans les couches de neige de surface.

IV.3.2 Article 3 : Night-time Production of Elemental Gaseous Mercury in Interstitial Air of Snow at Station Nord, Greenland.

Christophe P. FERRARI[1,2,*], Aurélien DOMMERGUE[1] and Claude F. BOUTRON[1,3],

[1]Laboratoire de Glaciologie et Géophysique de l'Environnement du C.N.R.S., 54, rue Molière, Domaine Universitaire, B.P. 96, 38402 Saint Martin d'Hères, France.
[2]Ecole Polytechnique Universitaire de Grenoble, Université Joseph Fourier, 28, Avenue Benoît Frachon, B.P. 53, 38041 Grenoble, France.
[3]Unités de Formation et de Recherche de Mécanique et de Physique, Université Joseph Fourier (Institut Universitaire de France), Domaine Universitaire, B.P. 68, 38041 Grenoble, France.

Henrik SKOV[4], Michael GOODSITE[4,5] and Bjarne JENSEN[4].

[4]National Environmental Research Institute, Department of Atmospheric Chemistry, Frederiksborgvej 399, DK-4000 Roskilde, Denmark.
[5]present address: University of Southern Denmark, Department of Chemistry, Campusvej 55, DK-5230 Odense M, Denmark.

[*]To whom correspondence should be addressed : Phone: + 33 4 76 82 42 00 ; Fax : +33 4 76 82 42 01 ; E-mail : ferrari@lgge.obs.ujf-grenoble.fr

Submitted to Atmospheric Environment on July 5th, 2003.

Abstract

Continuous monitoring of gaseous mercury (Hg°) in the air of snow and in ambient air at Station Nord, Greenland were performed from March 5th to March 13th, 2002. Hg° concentrations in the snow during the day were lower than atmospheric ones as a result of rapid oxidation of Hg° by bromine species (*e.g.* $Br^{\cdot}$ and $BrO^{\cdot}$) to form Hg(II) species, subsequently deposited onto snow grains. During 4 successive nights, we recorded a Hg° production in the air of the snow at the depth of 20 cm below the snow surface. Moreover during the 5 following days, we also recorded a Hg° production in the air of the snow at the depth of 40 cm. During these periods, concentrations of Hg° in the snow started to increase after the sunset, and reached a maximum around 2:00 am, thereafter decreasing to a minimum just before sunrise. Resulting emission fluxes were however weak in the range of 0.06-0.40 ng/m^2/h. We postulate that this phenomenon could be the result of the reduction of Hg(II) by $HO_2^{\cdot}$ (as already proposed by Dommergue *et al.* (2003a)). This reduction process could be possible thanks to night-time production of $HO_2^{\cdot}$ occurring in the snow. During the day, Hg° oxidation should predominate as evidenced by continuous depletion of Hg° within the snowpack air.

Introduction

Gaseous Elemental Mercury (Hg°) is the predominant form of mercury (Hg) in the atmosphere with a residence time of about one year (Schroeder and Munthe, 1998). Both natural and anthropogenic emissions of Hg to the atmosphere (Pirrone *et al.*, 1996; Ferrara *et al.*, 2000) contribute to its introduction in different environmental media where it can have adverse effects. This is especially true in the Arctic where mercury seems to be highly accumulated in fish and sea mammals, which constitute the main food of native population (Wheatley, 1995; Wagemann *et al.*, 1996). After polar sunrise in the Arctic, Hg° undergoes a fast oxidation to RGM (Reactive Gaseous Mercury) followed by deposition during mercury depletion events (MDEs) (Schroeder *et al.*, 1998; Berg *et al.*, 2001; Poissant and Pilote, 2001; Ebinghaus *et al.,* 2002; Lindberg *et al.*, 2002; Goodsite *et al.*, 2003; Skov *et al.*, 2003). This fast oxidation could also be at the origin of RGM production in the snowpack itself (Ferrari *et al.*, 2003). Active oxidation agents seem to be halogenated compounds emitted in polar areas

(Summer and Shepson, 1999; Dominé and Shepson, 2002). Recently it was proposed that homogeneous and/or heterogeneous processes between Hg° and $Br^{\cdot}/BrO^{\cdot}$ radicals were leading to the deposition of oxidised Hg from the interstitial air of snow onto the snow grains (Ferrari *et al.*, 2003). The snowpack can also be a source of Hg° to the atmosphere through Hg(II) reduction by $HO_2^{\cdot}$ and/or photodissociation of some Hg(II) complexes (Dommergue *et al.*, 2003a). We present in this paper the observation of night and day pattern of Hg° concentration in the air of snow as the result of competitive oxidation and reduction processes in the top layers of the snowpack.

Location and Hg° measurements in interstitial air of snow

Site description. Experiments were conducted in Station Nord, Greenland, a Danish military base located in the Northern-East part of Greenland (81°36'09'' N, 16°40'12''W) from March 5th to March 13th, 2002. The station and the sampling site have been described in details elsewhere (Heidam *et al.*, 1999; Dommergue *et al.*, 2003b). This period was shortly after the polar sunrise and before any ozone and mercury depletion events as shown by figure IV.8.

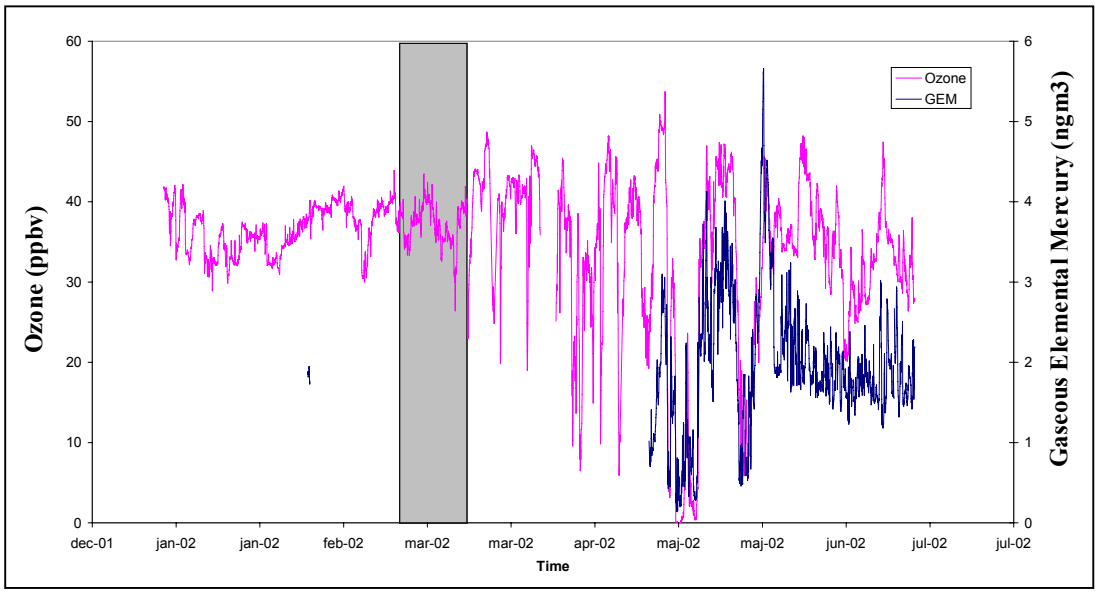


Figure IV.8 *Ozone variation in ppbv in Station Nord (Skov et al., 2003). The grey area shows our measurement period.*

Characteristics of the snowpack. At Station Nord, the snowpack is seasonal and disappears totally in summer, it was about 120 cm thick. Its characteristics (stratigraphy, density) have been described in detail elsewhere (Ferrari *et al.*, 2003).

Experimental set-up. Measurements of mercury in the snowpack interstitial air were performed using the GAMAS [Gaseous Mercury in Interstitial Air in Snow] instrument, which is a tool dedicated to sampling and analysis of mercury in the air of snowpacks as well as air temperature measurements in the snowpack (Dommergue *et al.*, 2003b). The system was installed at various depths in the snow mantle at ~10 m from a small air monitoring hut (Flygers Hytte) operated by the Danish National Environmental Research Institute. We housed our mercury analyzer (Gardis 3, Ekoservis) and the snow temperature controller in the hut. Seven probes were installed every 20 cm of depth from the surface to the bottom of the snow mantle. The distance between the probes was about 50 cm. The probes were connected successively to the mercury analyzer with a 10 m Teflon line. The sampling flow rate was 1 l/min. The volume of air sample was between 5 and 15 litres. Hg° was measured every 20 minutes night and day at 20 and 40 cm depths from March 5th to March 9th and from March 9th to March 13th respectively. Continuous monitoring of Hg° was also performed at 60 cm and 100 cm depth after March 13th, but these data are not shown here.

During this experiment, the Gardis-3 analyzer, previously calibrated had an approximate absolute detection limit of 0.2 pg of Hg. Hence, a detection limit of approximately 0.04 ng m^{-3} is expected when measuring mercury in air samples collected in the snowpack. According to replicates measured at a same depth, the maximum uncertainty of Hg° measurements was around 15%. Temperature data was available for depth of 20 cm and 40 cm, with an uncertainty of approximately 0.5°C.

Hg° concentrations, 4.5 meters above the snowpack, were measured continuously every 10 minutes using a Tekran 2537A automatic mercury monitor. The uncertainty of the results based on parallel measurements is within 20% on a 95% confidence interval (see Skov *et al.* (2003) for more details). Ozone was measured with an U.V. absorption monitor (Monitorlab 8810) with a detection limit of 1 ppbv and an uncertainty of 3% for concentrations above 10 ppbv and 6% for concentrations below 10 ppbv (all uncertainties are at a 95% confidence interval). The inlet to the O_3 monitor was also placed at 4.5 m above the snowpack.

Atmospheric conditions. During the field experiment, atmospheric temperature ranged from –18°C to –42°C. The high temperature period corresponded to stormy events with high wind speeds (> 10 m/s) and blowing snow. The figure IV.9 corresponds to the study of the 20 cm depth snow layer while the figure IV.10 corresponds to the study of the 40 cm depth snow layer. The data on these figures are from the top to the bottom: (a) wind conditions, (b) temperatures (atmospheric and snow temperature for the considered layer), (c) Hg° concentration in the air of the considered layer and solar irradiation, and lastly (d) atmospheric Hg° concentration. The study of the snow layer 20 cm below the surface occurred from March 5th (noon) to March 9th (noon), while the study of the snow layer 40 cm below the surface occurred from March 9th (1:00 pm) to March 13th (3:00 pm).

For the first snow layer, atmospheric temperatures were fairly constants (about –40°C) during the first two days (5-6 March), and increased from –40°C to –20°C during the last three days (7-9 March), where snow temperature was also recorded (figure IV9b). For these days, the temperature in the snow layer exhibited a similar pattern increasing from –35°C to -28°C. The first two days were characterized by low wind speeds (~1-3 m s^{-1}) while the three last days were more windy (~3-6 m s^{-1}) (figure IV.9a). Solar irradiation was weak (below 40 W m^{-2}) during this period and daylight hours were between 9:00 am (sunrise) and 6:00 pm (sunset) (figure IV.9c).

For the second study (figure IV.10a, b, c), atmospheric temperature was higher than in the previous experiment. During the first four days (9-12 March), the temperature ranged from -20°C to –25°C and finally dropped down to –29°C during the last day (March 13). Snow temperature measured at 40 cm below the surface was lower than the outside temperature for the first four days (–26 °C to –29°C) and then became higher for the last day (–26°C to -20°C). The first four days were windy (up to 9 m s^{-1}) with air masses coming from different directions (N and SW). The last day was characterized by lower wind speeds (<2 m s^{-1}) with winds from NE and SW. Solar irradiation was around 40 W m^{-2} during the first three days and then increased significantly during the last two days (~70-80 W m^{-2}).

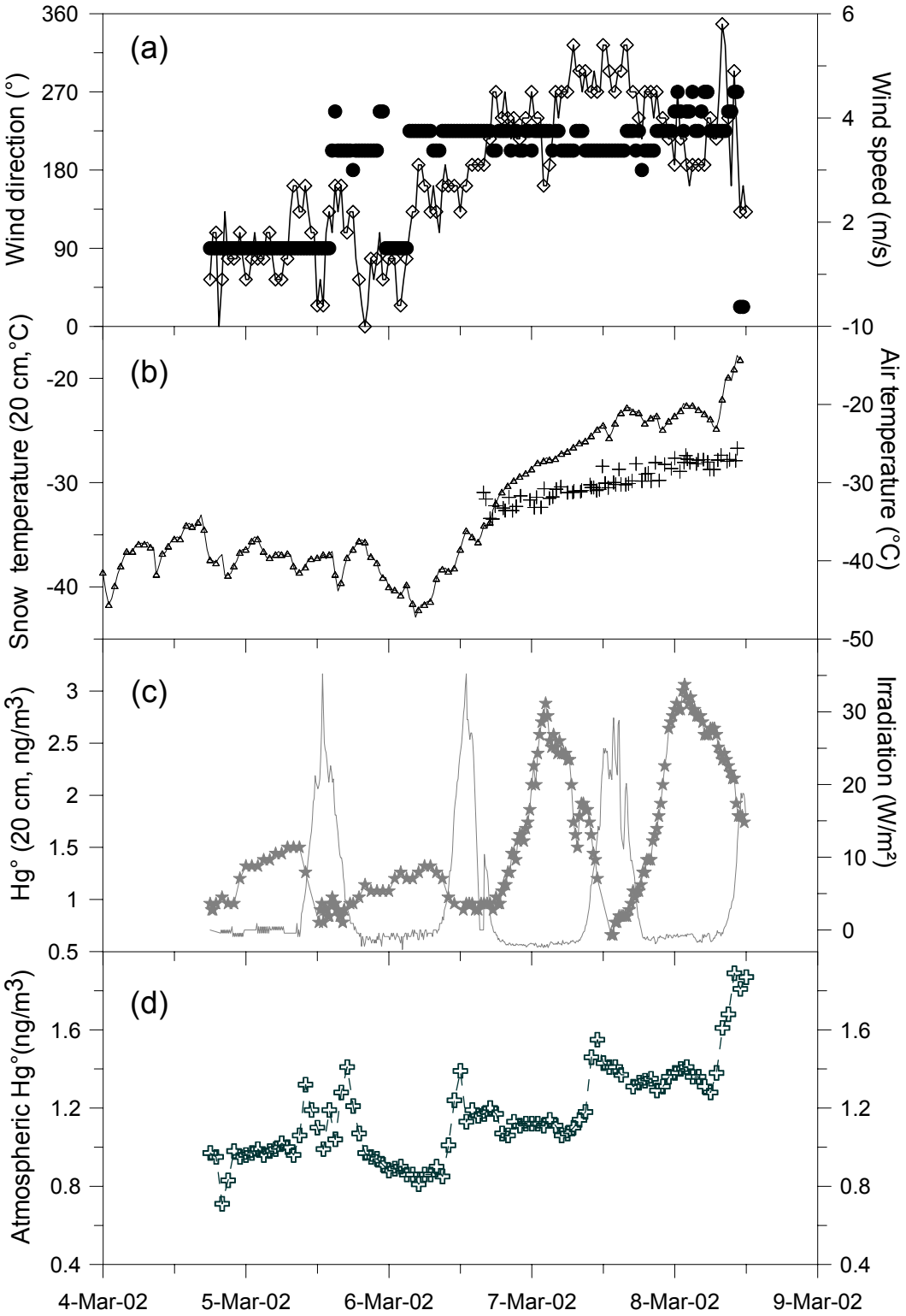


Figure IV.9 *Continuous monitoring of (a) wind direction (●) and wind speed (◇), of (b) atmospheric temperature (▵) and snow temperature at 20 cm below the snow surface (+), of (c) Hg° concentrations in interstitial air of snow at 20 cm depth (★) and solar irradiation above the snow (–) and of (d) Atmospheric Hg° concentration (✚) in Station Nord, Greenland from March 5th to March 9th, 2002.*

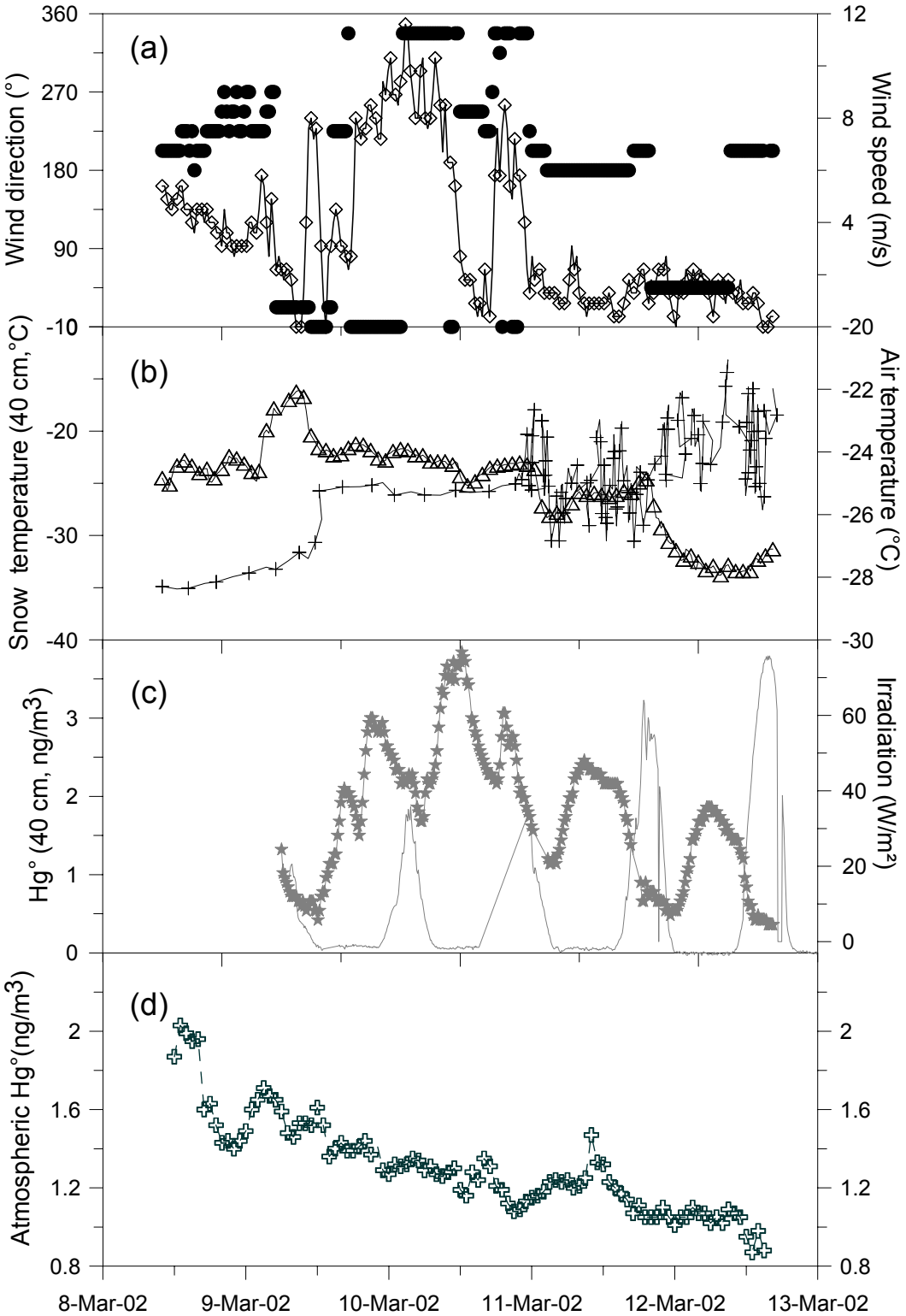


Figure IV.10 *Continuous monitoring of (a) wind direction (●) and wind speed (◇), of (b) atmospheric temperature (△) and snow temperature at 40 cm below the snow surface (+), of (c) Hg° concentrations in snow air at 40 cm depth (★) and solar irradiation above the snow (–) and of (d) ambient Hg° concentration (✚) in Station Nord from March 9^{h} to March 13^{h}, 2002.*

Results

Interstitial Hg data. Results of Hg° measurements in the snow air and above the snow are given in figure IV.9c-d and figure IV.10c-d. Hg° concentrations in the snow air increased from 0.8-1.0 ng m^{-3} during the day to 1.5-3.0 ng m^{-3} during the night, and from 0.2-0.5 ng m^{-3} during the day to 2-4 ng m^{-3} during the night, at the depths of 20 cm and 40 cm below the surface respectively. These increases started just after the sunset (6:00 pm). Concentrations reached a maximum near 2:00 am and finally dropped to lowest levels around 8:30 am.

Both Hg° depletion and production were observed in the Hg° concentrations in the first layers of the snow mantle. From 6:00 am to 6:00 pm, we observed a Hg° depletion with respect to ambient air concentrations (*i.e.* Hg° concentration was lower in snow air than in ambient air). Then, from 6:00 pm to about 6:00 am, a Hg° production within the snowpack was observed. The peak of production generally occurred around 2:00 am. During all the experimental time period, the atmospheric ozone concentration (figure IV.8) was stable with respect to atmospheric Hg°. However, from March 5 to March 9, a slight decrease was observed from 41 ppbv to 33 ppbv. In the second period from March 9 to March 13, a slight increase was observed (from ~36 ppbv to 39 ppbv) except on March 11, where a rapid decrease was observed (from 36 ppbv to 26 ppbv). The small variations in ozone concentrations as well as the absence of a strong correlation between ozone and atmospheric Hg° concentrations indicate that no mercury depletion events occurred during our experimental period.

Hg° depletion within the snowpack. This phenomenon has already been pointed out by Dommergue *et al.* (2003b) and Ferrari *et al.* (2003). Depletion of Hg° in the air of snow is probably the result of homogeneous and/or heterogeneous chemistry with halogenated species (especially $Br^{\cdot}$ and $BrO^{\cdot}$) leading to the formation of Hg(II) and its adsorption on the snow surfaces. Indeed, the adsorption of Hg° on snow grains cannot explain the observed phenomenon, since the amount of Hg° adsorbed on snow appears to be negligible (~10^{-23} Pa) in comparison with Hg° partial pressure in the air of snow (~10^{-13} Pa). On the other hand, the arctic snowpack is known to produce active bromine and chlorine species in the frame of interactions between sea-salts, ozone and acid species in the snow (Fan and Jacob, 1992; Tang and McConnel, 1996). This production of reactive species is even possible during twilight or low irradiation periods. For instance, the photolysis of Br_2 produced in the Arctic snowpack is

possible with wavelengths existing during the twilight period as well as during the day (*i.e.* $\lambda < 620$ nm). Moreover, reactions between Hg° and $Br^{\bullet}$ radicals are fast (Ariya *et al.*, 2003). During mercury depletion events in polar atmospheres, the proposed reactions of Hg° oxidation by $Br^{\bullet}/BrO^{\bullet}$ radicals take place also rapidly (Lindberg *et al.*, 2002). Thus, similarly to the ozone depletion in the air of snow (Albert *et al.*, 2002) and depletions of atmospheric Hg° and ozone in Polar Regions during springtime, Hg° depletion in the air of the snow could be the result of fast oxidation processes involving halogenated radicals. Then, mercury is probably accumulated in the snowpack in its oxidized form Hg(II), during the day, when solar irradiation is strong enough to produce $Br^{\bullet}$ radicals.

Hg° production in the snowpack. We hypothesize that the Hg° production occurring in the snowpack during the night in Station Nord is the result of a competition between oxidation and reduction reactions. We assume that during the day oxidation is by far more active than reduction leading to Hg° depletion in the snowpack. After the sunset, oxidation is less active and allows the reduction to be predominant. It requires the presence of a potential reductant of Hg(II) at night.

Resulting Hg fluxes to the atmosphere have been calculated by using the gradient $\frac{\partial C}{\partial z}$ between the Hg° concentration 4.5 m above the snow surface and the Hg° concentration in the air of the snow layers 20 cm and 40 cm below the surface. We used the Hg° molecular diffusivity K_d in snow (~$1.0\text{-}1.2\times10^{-5}$ m^2 s^{-1}) given by Dommergue *et al.* (2003c) and the following equation :

$$F = -K_d \times \left(\frac{\partial C}{\partial z}\right)$$

For the 20 cm layer, the maximum fluxes calculated at 2:00 am and for the 4 days of experiment are around 0.06-0.40 ng/m^2/h, while these fluxes are 0.09-0.28 ng/m^2/h for the layer 40 cm below the snow surface.

These values are really weak compared to fluxes in the range of 1.5-2.5 ng/m^2/h calculated during springtime in a sub-arctic snowpack (55°N) (Dommergue *et al.*, 2003c). Thus, the influence on atmospheric Hg° levels is certainly weak.

However, we caution that these estimates do not take into account natural and artificial ventilation of the snowpack. Thus, we give here lower values of the Hg° flux to the atmosphere. One can notice that we use the Hg° concentration 4.5 meters above the snow

surface, which could not be realistic with that measured just above the snow surface. Nevertheless, Steffen *et al.* (2002) have shown that without any mercury depletion event, gaseous mercury concentration was quite homogeneous from the snow surface to a height of a few meters above the snow.

Recently, Dommergue *et al.* (2003a) have shown a production of Hg° in the air of the snow in Kuujjuarapik (Canada) during the day directly correlated with solar irradiation. They assumed that mercury (II) complexes could be directly photoreduced to produce Hg°. Photodissociation alone cannot entirely explain the production. They suggest that Hg° production is also driven by a photochemically induced reduction because such a production still exists without sunlight. Then Hg° production becomes less efficient because the potential reductant is no longer produced and consequently consumed by the reduction reaction. The authors proposed, as a potential reductant, hydroperoxyl radicals ($HO_2^{\bullet}$) since they are known to rapidly reduce Hg(II) complexes independently of their speciation (Lin and Pehkonen, 1999). They can be produced in gaseous phase via the photolysis of various compounds (*e.g.* HCHO, HONO, H_2O_2, O_3). The major source of $HO_2^{\bullet}$ is assumed to be the photolysis of formaldehyde (HCHO) both in the troposphere (Finlayson-Pitts and Pitts, 2000) and in the snowpack interstitial air (Sumner and Shepson, 1999).

In this study, Hg° concentration in the snowpack air and solar irradiation appear to be anti-correlated. Indeed the production of Hg° in the air of the snowpack occurs at night. Additionally, solar conditions are really different in Canada compared to Greenland. During our field experiment in Station Nord, the solar irradiation was weak (from 30 to 80 W/m^2) at this period just after polar sunrise with a solar zenith angle less than 10°. In Kuujjuarapik (Canada), irradiation reached ~140-160 W m^{-2} with a solar zenith angle up to 40° (Dommergue *et al.,* 2003a). These two different solar irradiation situations could result in very different production rates of halogenated radicals ($Br^{\bullet}$ and $BrO^{\bullet}$ radicals for instance) and also in the photolytic production of $HO_2^{\bullet}$ radicals. During the day at Station Nord, production of $HO_2^{\bullet}$ through photolytic processes is certainly weak because this reaction depends on solar zenith angle and intensity and requires wavelengths lower than 350 nm in the snowpack. Production of $Br^{\bullet}/BrO^{\bullet}$ radicals is easier because it requires less energetic wavelengths likely to be present in a snowpack. For instance, the photolysis constant of Br_2 to produce $Br^{\bullet}$ radicals is ~4.4×10^{-2} s^{-1} while the formaldehyde (supposed to be the main source of $HO_2^{\bullet}$ radicals by photolysis) photolysis constant is lower (*i.e.*~2×10^{-5} s^{-1}). Finally, if we assume that

concentrations of $BrO^{\cdot}$ radicals are not too high, which is reasonable in the absence of ozone and mercury depletion events, the main natural cycle of O_3 destruction involves a step of reaction between $BrO^{\cdot}$ and $HO_2^{\cdot}$ (Hönninger, 2002). Additionally, an important sink for reactive bromine are the branching reactions with hydrocarbon (especially HCHO and alkenes) and the reaction with $HO_2^{\cdot}$ (Bedjanian *et al.*, 1998; Hönninger, 2002), described as follow :

$$(13) \qquad Br + RH \longrightarrow HBr + R$$

$$(14) \qquad Br + HO_2 \longrightarrow HBr + O_2$$

$$(15) \qquad BrO + HO_2 \longrightarrow HOBr + O_2$$

For all these reasons, we think that reduction of Hg(II) by $HO_2^{\cdot}$ during daytime is not important and that the oxidation of Hg° by $Br^{\cdot}/BrO^{\cdot}$ is the predominant mechanism.

During nighttime in Station Nord (after 6:00 pm, see figureIV.9c and figure IV.10c), radicals are no longer produced by photolytic reactions. The photolysis frequency of $BrO^{\cdot}$ is zero, therefore the $BrO^{\cdot}$ self-reaction is the only sink of $BrO^{\cdot}$ (reactions (17)). Produced $Br^{\cdot}$ reacts with O_3 back to $BrO^{\cdot}$. Reaction (17) leads to the accumulation of Br_2 since it is no more photolyzed.

$$(16) \qquad BrO + BrO \xrightarrow{85\%} Br + Br + O_2$$

$$(17) \qquad \xrightarrow{15\%} Br_2 + O_2$$

Consequently, until the complete disappearance of $Br^{\cdot}/BrO^{\cdot}$, Hg° oxidation rate should decrease slowly. Then, interstitial Hg° in snow should increase to reach an equilibrium with atmospheric Hg° level.

As evidenced by high levels of Hg° observed during nighttime in the snowpack, there is a source of Hg° in the snowpack. At night, $HO_2^{\cdot}$ radicals are no more produced by photolytic ways, however most of their sinks have disappeared (NO for instance). Assuming that $HO_2^{\cdot}$ is the only known strong and efficient reductant of Hg(II), we need a nighttime source of $HO_2^{\cdot}$ to support our observations. Night-time production of HO_x radicals is usually thought to be driven by $NO_3^{\cdot}$ chemistry through its reactions with aldehydes and alkenes (Mihelcic *et al.*, 1993; Carslaw *et al.*, 1997). During daytime, $NO_3^{\cdot}$ levels are very low (< ppt) because of their rapid photolysis and the fast reaction with NO. After sunset, they can reach higher values (Platt *et al.*, 1990). Then, $NO_3^{\cdot}$ reactions with hydrocarbons lead to the formation of $RO_2^{\cdot}$ radicals. It initiates chain reactions leading to the formation of $HO_2^{\cdot}$ and $OH^{\cdot}$ radicals at night, as follow :

$$(18) \quad RO_2 + NO_3 \rightarrow RO + NO_2 + O_2$$

$$(19) \quad RO + O_2 \rightarrow R' = O + HO_2$$

$$(20) \quad \begin{aligned} HO_2 + NO_3 &\rightarrow OH + NO_2 + O_2 \quad 80\% \\ &\rightarrow HNO_3 + O_2 \quad 20\% \end{aligned}$$

The contribution of ozone-alkene reactions must also be taken into account for the $HO_2^{\cdot}$ production at night (Paulson and Orlando, 1996). Holland *et al.* (2003) have shown that during night and day continuous measurements of $OH^{\cdot}$ and $HO_2^{\cdot}$ in a rural site, concentrations of $HO_2^{\cdot}$ radicals did show significant levels throughout most of the nights (on average ~3×10^7 radicals cm^{-3}) while $OH^{\cdot}$ radical levels were below the detection limit of the method. The diurnal cycle of $HO_2^{\cdot}$ was less dependent on the solar actinic flux than $OH^{\cdot}$ cycle but where predominantly influenced by NO. During episodes of high NO, $HO_2^{\cdot}$ remained below the detection limit (~1×10^7 radicals cm^{-3}), but started to rise rapidly as soon as NO started to decrease at night.

Consequently, Hg° could be reduced by $HO_2^{\cdot}$ produced at night. However, night-time production of $HO_2^{\cdot}$ has been shown in rural atmosphere as well as in the marine boundary layers, but never been observed in polar atmosphere.

Conclusions

Levels of Hg° in the atmosphere were relatively constant at Station Nord in Greenland shortly after polar sunrise, whereas the concentrations in interstitial air of snow varied much more with a depletion during the day and a production at night. These two periods are the results of reduction and oxidation reactions involving mercury.

Depletion of Hg° could be the results of fast oxidation processes (Ferrari *et al.*, 2003) involving bromine species *(i.e.* $Br^{\cdot}$ and $BrO^{\cdot}$) produced by chemical interactions between sea-salts and ozone with acid snow influenced by Arctic Haze. Such depletion could be linked with the ozone depletion observed in the air of snow. The mechanism by which Hg° is liberated from the snow during nighttime is at present unknown, but is assumed to involve steps of Hg(II) reduction by $HO_2^{\cdot}$. This reduction process could be explained if a nighttime source of $HO_2^{\cdot}$ exists in the air of the snowpack.

Consequently, the snowpack in Station Nord plays the dual role of a sink and a source for atmospheric Hg°. Long records of Hg° in snow are thus clearly needed to discriminate which

phase is the predominant one. As it is the case for several chemicals in polar regions, the snowpack could really influence the atmospheric chemistry of mercury.

Acknowledgements

We would like to thank the Paul Emile Victor Institute (I.P.E.V.) for its financial support (Program CHIMERPOL n°399), the Royal Danish Air Force (R.D.A.F.) and especially John Lau Hansen, Arctic coordinator. We particularly want to thank the crew of Station Nord for their constant help during our field experiment, Jakob O. Larsen, Thomas A. Iversen, Asger Mathiesen, Martin R. Arvensen and Dennis P. Christensen and their excellent knowledge about Arctic life. MG was supported by a Ph.D. fellowship from NERI and the Danish Research Agency, as a graduate student at the University of Copenhagen, Global Change Initiatives under the academic supervision of H. Skov, S. Lindberg, and O.J. Nielsen for which he is most grateful.

References

Albert, M.R., Grannas, A.M., Bottenheim, J., Shepson, P.B., Perron Jr., F.E., 2002. Processes and Properties of Snow-Air Transfer in the High Arctic with Application to Interstitial Ozone at Alert, Canada. Atmospheric Environment 36, 2779-2787.

Ariya, P.A., Khalizov, A., Gidas, A., 2002. Reactions of Gaseous Mercury with Atomic and Molecular Halogens : Kinetics, Product Studies, and Atmospheric Implications. The Journal of Physical Chemistry A 106, 7310-7320.

Bedjanian, Y., Poulet, G., LeBras, G., 1998. Low pressure study of the reactions of Br atoms with alkenes : reaction with propene. Journal of Physical Chemistry 102, 5867-5875.

Berg, T., Batnicki, J., Munthe, J., Lattila, H., Hrehoruk, J., Mazur, A., 2001. Atmospheric mercury species in the European Arctic : Measurements and modelling. Atmospheric Environment 35, 2569-2582.

Carslaw, N., Carpenter, L.J., Plane, J.M.C., Allan, B.J., Burgess, R.A., Clemitshaw, K.C., Coe, H., Penkett, S.A., 1997. Simultaneous observations of nitrate and peroxy radicals in the marine boundary layer. Journal of Geophysical Research 102, 18917-18933.

Dominé, F., Shepson, P.B., 2002. Air-Snow interactions and atmospheric Chemistry. Science 297, 1506-1510.

Dommergue, A., Ferrari, C.P., Poissant, L., Gauchard, P.-A., Boutron, C.F., 2003a. Diurnal cycles of gaseous mercury within the snowpack at Kuujjuarapik/Whapmagoostui, Québec, Canada. Environmental Science and Technology 37, 10.1021/es026242b.

Dommergue, A., Ferrari, C.P., Boutron, C.F., 2003b. First investigation of an original device dedicated to the determination of gaseous mercury in interstitial air in snow. Analytical and Bioanalytical Chemistry 375, 106-111.

Dommergue, A., Ferrari, C.P., Gauchard P.-A., Boutron, C.F., Poissant, L., Pilote, M., Adams F., Jitaru, P., 2003c. The fate of mercury species in a sub-arctic snowpack during the snowmelt, Geophysical Research Letters 30(12), 1621.

Ebinghaus, R., Kock, H., Temme, C., Einax, J.W., Lowe, A.G., Richter, A., Burrows, J.P., Schroeder, W., 2002. Antarctic springtime depletion of atmospheric mercury. Environmental Science and Technology 36, 1238-1244.

Fan, S.M., Jacob, D.J., 1992. Surface ozone depletion in arctic spring sustained by bromine reactions on aerosols. Nature 359, 522-524.

Ferrara, R., Mazzolai, B., Lanzillotta, E., Nucaro, E., Pirrone, N., 2000. Volcanoes as emission sources of atmospheric mercury in the Mediterranean basin. The Science of the Total Environment 259, 115-121.

Ferrari, C.P., Dommergue, A., Boutron, C.F., 2003. Gaseous mercury distribution in interstitial air of snowpack in Station Nord, Greenland. Evidence of permanent mercury depletion event in the air of snow during polar sunrise. Submitted to Journal of Geophysical Research.

Finlayson-Pitts, B.J., Pitts, J., J.N., 2000. Chemistry of the Upper and Lower Atmosphere. San Diego, CA.

Goodsite, M.E., Brooks, S.B., Lindberg, S.E., Meyers, T.P, Skov, H., Larsen, M.R.B., 2003. Measuring reactive gaseous mercury flux by relaxed eddy accumulation using KCl coated annular denuders. Under preparation.

Heidam, N.Z., Wahlin, P., Christensen, J.H., 1999. Tropospheric gases and aerosols in northeast Greenland. Journal of Atmospheric Sciences 56, 261-278.

Holland, F., Hofzumahaus, A., Schäfer, J., Kraus, A., Pätz, H-W., 2003. Measurements of OH and HO_2 radical concentrations and photolysis frequencies during BERLIOZ. Journal of Geophysical Research 108 (D4), 8246, doi10.1029/2001JD001393.

Hönninger, D., Halogen oxide studies in the boundary layer by multi axis differiental optical absorption spectroscopy and active longpath-DOAS, Diploma thesis, Ruperto Carola University, Heidelberg, Germany, 2002.

Lin, C.-J., Pehkonen, S.O., 1999. The chemistry of atmospheric mercury : a review. Atmospheric Environment 33, 2067-2079.

Lindberg, S.E., Brooks, S., Lin, C.J., Scott, K.J., Landis, M.S., Stevens, R.K., Goodsite, M., Richter, A., 2002. Dynamic oxidation of gaseous mercury in the Arctic troposphere at polar sunrise. Environmental Science and Technology 36, 1245-1256.

Mihelcic, D., Klemp, D., Müsgen, P., Pätz, H.W., Volz-Thomas, A., 1993. Simultaneous measurements of peroxy and nitrate radicals at Schauinsland. Journal of Atmospheric Chemistry 16, 313–335.

Paulson, S.E., Orlando, J.J., 1996. The reactions of ozone with alkenes : An important source of HOx in the boundary layer. Geophysical Research Letters 23, 3727-3730.

Pirrone, N., Keeler, G.J., Allegrini, I., 1996. Particle size distribution of atmospheric mercury in urban and rural areas. Journal of Aerosol Science 27, S13-S14.

Platt, U., Lebrass, G., Poulet, G., Burrows, J.P., Moortgat, G.K., 1990. Peroxy radicals from night-time reactions of NO_3 with organic compounds. Nature 348, 147-149.

Poissant, L., Pilote, M., 2001. Atmospheric mercury and ozone depletion events observed at low latitude along the Hudson Bay in northern Quebec (Kuujjuarapik, 55°N). The 6th International Conference on Mercury as a Global Pollutant, Minamata, Japan.

Schroeder, W. H., Munthe, J., 1998. Atmospheric mercury - An overview. Atmospheric Environment 32, 809-822.

Schroeder, W.H., K.G., Anlauf, L.A., Barrie, J.Y., Lu, A., Steffen, D.R., Schneeberger, Berg, T., 1998. Arctic springtime depletion of mercury. Nature 394, 331-332.

Skov, H. Goodsite, M.E., Christensen, J., Geernaert, G., Heidam, N.Z., Jensen, B., 2003. The fate of elemental mercury in Arctic during mercury depletion episodes and the load of atmospheric mercury to Arctic. To be submitted to Environmental Science and Technology.

Steffen, A., Schroeder, W., Bottenheim, J., Narayan, J., Fuentes, J., 2002. Atmospheric mercury concentrations: measurements and profiles near snow and ice surfaces in the Canadian Arctic during Alert 2000. Atmospheric Environment 36, 2653-2661.

Sumner, A.L., Shepson, P.B., 1999. Snowpack production of formaldehyde and its effect on the Arctic troposphere. Nature 398, 230-233.

Tang, T., Mcconnell, J.C., 1996. Autocatalytic release of bromine from Arctic snowpack during polar sunrise. Geophysical Research Letters 23, 2633-2636.

Wagemann, R., Innes, S., Richard, P.R., 1996. Overview and regional/temporal differences of heavy metals in Arctic whales and ringed seals in the Canadian Arctic. The Science of the Total Environment 186, 41-66.

Wheatley, B., Paradis, S., 1995. Exposure of Canadian Aboriginal Peoples to methylmercury. Water Air and Soil Pollution 80(1), 3-11.

IV.4 Conclusions

Grâce à l'utilisation d'un nouvel outil, nous avons réalisé, pour la première fois, des mesures de mercure élémentaire gazeux à différentes profondeurs dans un manteau neigeux. Les mesures effectuées au nord-est du Groenland, à Station Nord (81°N) au lever du soleil polaire révèlent, à première vue, des concentrations en Hg° plus faibles dans l'air du manteau neigeux que dans l'air ambiant. En fait, les concentrations en mercure élémentaire dans l'air de la neige décroissent exponentiellement avec la profondeur. Nous sommes convaincus que des processus physiques d'adsorption de Hg° ne peuvent expliquer ces profils et que, seules des réactions rapides d'oxydation de Hg° en Hg(II) déposé ensuite sur la neige, sont à l'origine de telles observations. A ce stade de nos connaissances, il n'est pas encore possible d'identifier le ou les oxydants du mercure. Des mesures *in situ* de composés radicalaires ainsi que de plus amples connaissances dans les cinétiques de réactions homogènes et hétérogènes du mercure sont donc nécessaires. Toutefois, nous suspectons fortement l'existence d'une réactivité de Hg° avec certains radicaux bromés ($Br^{\cdot}$ et $BrO^{\cdot}$). Plusieurs études vont dans le sens de cette hypothèse :

- l'existence supposée de tels mécanismes dans l'atmosphère impliquant Hg°, l'ozone et des radicaux halogénés au moment des phénomènes de déplétion de mercure (MDE) et d'ozone au printemps polaire (Lindberg *et al.*, 2002) ;
- l'existence de profils en ozone similaires aux nôtres et mesurés par Albert *et al.* (2002) dans l'air interstitiel d'un manteau neigeux polaire à une période équivalente de l'année ;
- l'existence de réactions rapides d'oxydation de Hg° par $BrO^{\cdot}$ et $Br^{\cdot}$ en phase gazeuse (Ariya *et al.*, 2002).

Par ailleurs, en mesurant en continu les concentrations en mercure dans l'air à une profondeur donnée, nous nous sommes aperçus dans un deuxième temps, de l'émergence de phases de production nocturne de Hg° dans le manteau neigeux pendant quelques heures. Cette production impossible par les processus photochimiques classiques nécessite l'existence nocturne d'un réducteur puissant du mercure divalent pour produire du mercure élémentaire. Nous envisageons l'hypothèse d'une réduction par $HO_2^{\cdot}$ produit pendant la nuit. La réactivité nocturne de $NO_3^{\cdot}$ avec des hydrocarbures est une voie possible de production de radicaux

$HO_2^{\bullet}$. La production de Hg° s'intégrerait donc dans le cycle de nombreuses autres espèces. Les études du cycle du mercure dans la neige doivent prendre en considération les cycles des hydrocarbures, de l'ozone, des oxydes d'azote, etc.

Le manteau neigeux polaire au moment de l'arrivée du soleil est donc un lieu de réactivité pour le mercure gazeux. Les concentrations en mercure élémentaire gazeux dans l'air interstitiel sont rarement en équilibre avec les concentrations atmosphériques, comme on pourrait le croire pour un composé aussi peu réactif que Hg°. Pourtant, la présence de neige avec ses particularités chimiques et microphysiques rend possible l'existence de réactions chimiques rapides. Les phénomènes d'oxydation par exemple sont certainement activés par la présence de radicaux halogénés et de surfaces glacées. Tout comme lors des MDE dans l'atmosphère, la neige et les surfaces glacées sont le moteur d'une réactivité particulière du mercure. Leurs rôles exacts restent toujours à préciser.

Si les espèces et les réactions chimiques conduisant à cette réactivité du mercure ne sont pas encore clairement identifiées, il est légitime de se demander si une réactivité similaire existe dans un autre manteau neigeux et si elle est différente pour une irradiation solaire plus forte, notamment plus tard au printemps. D'autre part, seules des mesures réalisées en continu pour toutes les profondeurs peuvent nous éclairer sur la fonction principale du manteau neigeux comme source et comme puits de mercure atmosphérique. Ces points seront développés dans le chapitre suivant consacré à l'étude de la réactivité du mercure au printemps dans des manteaux neigeux de moyennes latitudes.

Chapitre V Dynamique du mercure dans un manteau neigeux de moyenne latitude au printemps. Cas des neiges alpines et de Kuujjuarapik/Whapmagoostui (Canada, 55°N) du 8 au 11 avril 2002.

V.1 Introduction

L'utilisation de l'instrument GAMAS et la réalisation de mesures de mercure dans l'air interstitiel de la neige au Groenland ont été riches en enseignements. Nous avons vu l'émergence d'une réactivité jusqu'alors ignorée du mercure dans un manteau neigeux au lever du soleil polaire. D'une part, nous avons mis en évidence des processus rapides d'oxydation à l'intérieur d'un manteau neigeux. D'autre part, nous avons vu que le mercure est également produit en faible quantité dans un manteau neigeux faiblement irradié.

Inévitablement, nous nous sommes posés la question de savoir si ces phénomènes étaient transposables aux moyennes latitudes, plus tard dans l'année (au printemps) pour des irradiations plus fortes. C'est pourquoi, nous avons mené des études expérimentales dans une région ne connaissant pas la nuit polaire. Nous avons donc choisi le site de Kuujjuarapik/Whapmagoostui situé sur la côte est de la baie d'Hudson (55°N, Canada) pour y étudier la dynamique du mercure dans un manteau neigeux printanier. Un tel site permettait d'étudier la réactivité d'un manteau neigeux déjà âgé, en privilégiant l'observation *in situ* de phénomènes de production photochimique de Hg° mis en évidence lors des travaux précédents (Ferrari *et al.*, 2002; Lalonde *et al.*, 2002).

Ce chapitre est construit autour de deux articles publiés. Le premier article amorce notre réflexion sur la production du mercure dans la neige, grâce à une étude consacrée à des échantillons de neige printanière des Alpes françaises. Les questions soulevées et les hypothèses formulées au cours de cette étude nous ont ensuite amenés à scruter en détail et *in situ* la réactivité du mercure à l'intérieur du manteau neigeux saisonnier au Canada. Ce point particulier est développé dans le deuxième article.

V.2 Spéciation du mercure dans des échantillons de neiges alpines. Premières hypothèses sur la production de mercure élémentaire par des réactions photochimiques dans la neige.

V.2.1 Présentation de l'article 4

Nous proposons dans l'article suivant une étude portant sur des échantillons de neige collectés dans les massifs entourant Grenoble (Belledonne, Chartreuse, Vercors, Grandes Rousses) et dans le massif du Chablais entre 1998 et 2000 (figures 1 et 2, article 4). La méthode de prélèvement de ces échantillons de surface est décrite dans Veysseyre *et al.* (2001). Elle fait appel aux techniques dites « propres » destinées à la mesure de métaux à l'état de traces (*cf.* III.2.2.a). Dans ces échantillons, nous avons étudié la spéciation du mercure inorganique par l'analyse du mercure réactif Hg_R et du mercure total Hg_T, au moyen d'un système de bullage couplé à une mesure par spectrophotométrie d'absorption atomique en vapeur froide. Cette méthode analytique est décrite dans le paragraphe III.2.2.b (p.67) et dans Ferrari *et al.* (2000). Rappelons que le mercure réactif Hg_R réfère aux espèces divalentes de mercure en solution facilement réductibles par $SnCl_2$ ($HgCl_2$ par exemple) et dont les complexes sont finalement faiblement liés. Le mercure total Hg_T désigne la fraction totale du mercure divalent incluant donc les formes plus solidement liées (HgS notamment). Nous avons également déterminé les concentrations en espèces ioniques majeures par chromatographie ionique.

Les mesures présentées dans le tableau 2 (article 4) révèlent que les concentrations en mercure total sont comprises entre 13 et 130 pg/g alors que celles en mercure réactif sont pour tous les échantillons, sous la limite de détection de notre système analytique (~0,8 pg/g).

Des études antérieures de la neige montrent que le mercure réactif est bien présent à des concentrations détectées par une telle méthode analytique (Mason *et al.*, 1992; Sorensen *et al.*, 1994; Lamborg *et al.*, 1995). Nous avons donc examiné les raisons pour lesquelles Hg_R n'avait pu être décelé dans nos échantillons. Dans un premier temps nous avons analysé des échantillons fraîchement collectés pour s'assurer que les méthodes et les durées de conservation de nos échantillons ne modifiaient pas les concentrations en mercure. Nos protocoles s'avérant valides, nous avons par la suite procédé à un recensement des complexes inorganiques de mercure afin de déterminer la spéciation du mercure existant dans ces échantillons.

Grâce aux données des tables thermodynamiques (équilibres des complexes de mercure en solution ; Lin et Pehkonen, 1999a) et les concentrations en espèces anioniques, HgC_2O_4 est le complexe prédominant dans les échantillons pour un pH voisin de 3-4. Pour des pH supérieurs à 4, $Hg(OH)_2$ et HgOHCl prédominent (figure 4, article 4). Ces complexes sont facilement réduits par des réactions photochimiques (Lindqvist *et al.*, 1991; Lalonde *et al.*, 2002) et donc rapidement transformés en Hg° gazeux. La photoréduction de ces complexes réactifs dans le manteau neigeux, puis la volatilisation du mercure élémentaire gazeux ainsi produit, expliqueraient l'absence de mercure réactif dans nos échantillons.

Cependant, ces hypothèses relèvent de mesures et d'observations effectuées sur des échantillons de neige prélevés ponctuellement. Nous ne pouvons donc élargir ces considérations à un manteau neigeux dans son intégralité, ni discuter sur la véritable nature (durée, intensité, et éléments déclencheurs) de la réactivité du mercure en conditions naturelles.

Forts de ces nouveaux éléments de réflexion, nous avons poursuivi nos investigations sur la dynamique du mercure, en réalisant des études plus fines à l'intérieur d'un manteau neigeux sub-polaire soumis à une irradiation solaire de printemps. Cette étude sur le site de Kuujjuarapik/Whapmagoostui (55°N) est proposée dans l'article 5. Des études *in situ* des manteaux neigeux n'ont pas encore été entreprises dans les Alpes, mais ces travaux sont prévus pour les années à venir.

V.2.2 Article 4 : Mercury Speciation in the French seasonal snow cover

ELSEVIER

The Science of the Total Environment 287 (2002) 61–69

the Science of the Total Environment
An International Journal for Scientific Research into the Environment and its Relationship with Man

www.elsevier.com/locate/scitotenv

Mercury speciation in the French seasonal snow cover

Christophe P. Ferrari[a,b,*], Aurélien Dommergue[a], Audrey Veysseyre[a], Frédéric Planchon[a], Claude F. Boutron[a,c]

[a] *Laboratoire de Glaciologie et Géophysique de l'Environnement du C.N.R.S., 54, rue Molière, Domaine Universitaire, B.P. 96, 38402 Saint Martin d'Hères, France*

[b] *Institut des Sciences et Techniques de Grenoble, Université Joseph Fourier, 28, Avenue Benoît Frachon, B.P. 53, 38041 Grenoble, France*

[c] *Unités de Formation et de Recherche de Mécanique et de Physique, Université Joseph Fourier (Institut Universitaire de France), Domaine Universitaire, B.P. 68, 38041 Grenoble, France*

Received 15 February 2001; accepted 17 July 2001

Abstract

Snow samples have been collected in the French Alps in 1998, 1999 and 2000 in order to measure both total Hg (Hg_T) and reactive Hg (Hg_R). Concentrations of Hg_T were between 13 and 130 pg g^{-1} and Hg_R concentrations were below the detection limit ($\sim$ 0.8 pg g^{-1}). Hg speciation in snow was evaluated on the basis of ionic complexation equilibrium with chloride, hydroxide, oxalate. The pH of the snow was found to be an important parameter for Hg speciation. For pH values near 3, HgC_2O_4 is predominant in snow samples except for snow strongly influenced by anthropogenic sources (in which case $HgCl_2$ predominates). When pH > 4, $Hg(OH)_2$ and HgOHCl are predominant. These latter pH values are observed for precipitation not influenced by anthropogenic sources but more by soil erosion, e.g. Saharan dusts. The knowledge of Hg_r speciation in snow is a key question for understanding the mechanisms of transformation of these complexes in snow after precipitation. © 2002 Elsevier Science B.V. All rights reserved.

Keywords: Mercury; Snow; French Alps

1. Introduction

Mercury (Hg) is emitted to the atmosphere by both anthropogenic and natural sources (Nriagu, 1989; Pirrone et al., 1995). Once injected into the atmosphere [Hg(0) is the predominant form], it can be transported far from its emission source as its residence time is $\sim$ 1 year (Slemr and Langer, 1992). Hg can be oxidized by different complex pathways in the atmosphere (Poissant, 1997; Schroeder et al., 1998; Lindberg and Stratton, 1998) with ozone, chlorine and hydrogen peroxide. When transformed in Hg(II), Hg can be deposited (Mason et al., 1997). Wet deposition of Hg in snow represents an important air-to-water

* Corresponding author. Tel.: +33-4-76-82-42-00; fax: +33-4-76-82-42-01.

E-mail address: ferrari@glaciog.ujf-grenoble.fr (C.P. Ferrari).

0048-9697/02/$ - see front matter © 2002 Elsevier Science B.V. All rights reserved.
PII: S0048-9697(01)00999-8

flux in temperate or polar regions (Poissant and Pilote, 1998; Capelli et al., 1998) as snow is efficient to scavenge atmospheric Hg (Fitzgerald et al., 1991; Sheppard et al., 1991; Lamborg et al., 1995). Hg concentrations in snow are used to determine the integration of the atmospheric deposition of Hg over the winter period (Balogh et al., 2000) and then to learn how the environment, especially water, is contaminated by this metal during the snowmelt in spring. Hg measurement in snow samples is the first step before its measurement in ice cores. Boutron et al. (1998) have shown that the Hg signal measured in Greenland snow was attributed to anthropogenic emissions (coal combustion and waste incineration) from North America, Europe and Asia. Hg measurement in ice cores would give very rich information about past and recent changes in the global cycle of this metal (Vandal et al., 1993). It is very important to have information about Hg speciation in ice and snow. Only few data are available (Mason et al., 1992; Sorensen et al., 1994; Lamborg et al., 1995; Saint-Louis et al., 1995). Reactive Hg was found in the range 8–17.5 pM, for total Hg concentrations included between 15 and 30 pM. Methyl Hg represents less than 4% of total Hg with concentrations included between 0.028 and 0.179 ng l^{-1}. This paper presents the first results on Hg speciation in snow evaluated on the basis of ionic complexation equilibrium with chloride, hydroxide, oxalate for Alpine snowpack samples.

2. Sample collection

Fourteen snow samples were collected in the seasonal snow pack in the French Alps (Figs. 1 and 2) during winter and spring 1998, 1999 and April 2000. They were collected at nine sites located around Grenoble except the sample from Sixt Fer à Cheval which has been collected in the Chablais (Fig. 2). Samples were retrieved kilometers away from cities, industries, highways and main roads, in order to obtain a regional atmospheric signal rather that of a local point source. Sampling sites were installed in a 'clear' area of the snowcover, so as to reduce the contribution from any kind of vegetation. The description of the sites is given in Table 1. The altitudes range from ~250 m a.s.l. for Grenoble, ~2100 m for Chablais, ~1560–1800 m for Grandes Rousses, Belledonne, Chartreuse, Vercors and Grand Serre. After each snow event (which can be from 2 h to 2 or 3 days, depending on the safety conditions to reach the sampling sites), fresh snow samples were collected using acid-cleaned LDPE tubes. They were pushed vertically into the snow along a pit wall dug with a small acid cleaned LDPE shovel. These tubes had been extensively cleaned with Ultrapure nitric acid and water in a clean laboratory as described in detail in Boutron (1990) and Ferrari et al. (2000). The tubes were then placed in double sealed polyethylene bags and kept frozen until they were analyzed. Samples were collected by operators clothed in clean room

Table 1
Description of the sampling sites

No. (as given in Fig. 2)	Mountain Massif	Sampling site	Altitude (m a.s.l.)
1	Chablais	Sixt Fer à Cheval	2100
2	Grandes Rousses	Auris en Oisans	1750
3	Belledonne	Chamrousse	1800
4	Chartreuse	Grande Sure	1560
5	Vercors	Rochers de la Balme	1820
6	Grand Serre	Alpe du Grand Serre	1750
7	–	Grenoble	250

Details concerning these sites are given elsewhere (see Veysseyre et al., 2000). Each sample represents approximately 20 cm depth.

Fig. 1. Map of France. The French Alps is in the south-east part of the map (black square).

coveralls and wearing polyethylene gloves. It is important to note that only the snow accumulated since the last snow event was collected (Veysseyre et al., 2001). The samples were stored frozen (−30°C) in the dark in clean LDPE flasks before analysis.

At the Laboratoire de Glaciologie et Géophysique de l'Environnement (LGGE), snow samples were melted at room temperature inside a clean bench (class 100) (Ferrari et al., 2000) and analyzed in special conditions (clean bench adapted for Hg analysis, see Ferrari et al., 2000). No contamination was detected during the freezing–melting steps.

3. Hg analysis

The two samples collected in April 2000 where analyzed immediately after collection (< 1 h) in order to see if the conservation procedure of the samples was adapted. Hg analysis was made in clean conditions as described by Ferrari et al. (2000). Reactive Hg (Hg_R) and total mercury (Hg_T) was measured.

3.1. Reactive Hg (Hg_R) analysis

Hg_R corresponds to the Hg fraction involved in easily reducible complexes by $SnCl_2$ such as $HgCl_2$, $Hg(OH)_2$, HgC_2O_4 (Lindqvist and Rodhe, 1985).

One or 2 ml of melted snow water was treated with 400 μl stannous chloride (solution of 10%) in order to generate Hg(0) which was quantified using cold vapor atomic absorption spectrometry using a GARDIS 1A + instrument (see Ferrari et al., 2000). The Hg brought by the blank could be evaluated to ~0.8 pg g^{-1}. Repeatability and reproducibility of the measurement is ~10%.

3.2. Total Hg (Hg_T) analysis

Total Hg includes Hg_R and stable complexes such as HgS, Hg^{2+} bound with sulfur in humic compounds and some organomercuric species (Lindqvist and Rodhe, 1985). Ten milliliters of melted snow water were oxidized by 50 μl BrCl using the technique described by Bloom and Crecelius (1983). The excess of BrCl was neutralized with 50 μl NH_2OH, HCl. One or 2 ml of this solution was analyzed for Hg using 400 μl stannous chloride solution. Hg(0) formed by this reaction was measured using cold vapor atomic absorption spectrometry using a GARDIS 1A + instrument (see Ferrari et al., 2000). The Hg brought by the blank could be evaluated to ~1.0 pg g^{-1}. Repeatability and reproducibility of the measurement is ~10%.

The system has been described in detail in Ferrari et al. (2000). The system has been calibrated using a 1000 ppm standard solution of $HgNO_3$ (Baker) and the procedure described previously. Diluted solutions are prepared using Ultrapure water (Ferrari et al., 2000) with concentrations ranging from 1.7 to 200.0 pg g^{-1}. The calibration curve is given in Fig. 3.

4. Results and discussion

The results for Hg_R and Hg_T are given in Table 2. Levels for Hg_R are below the detection

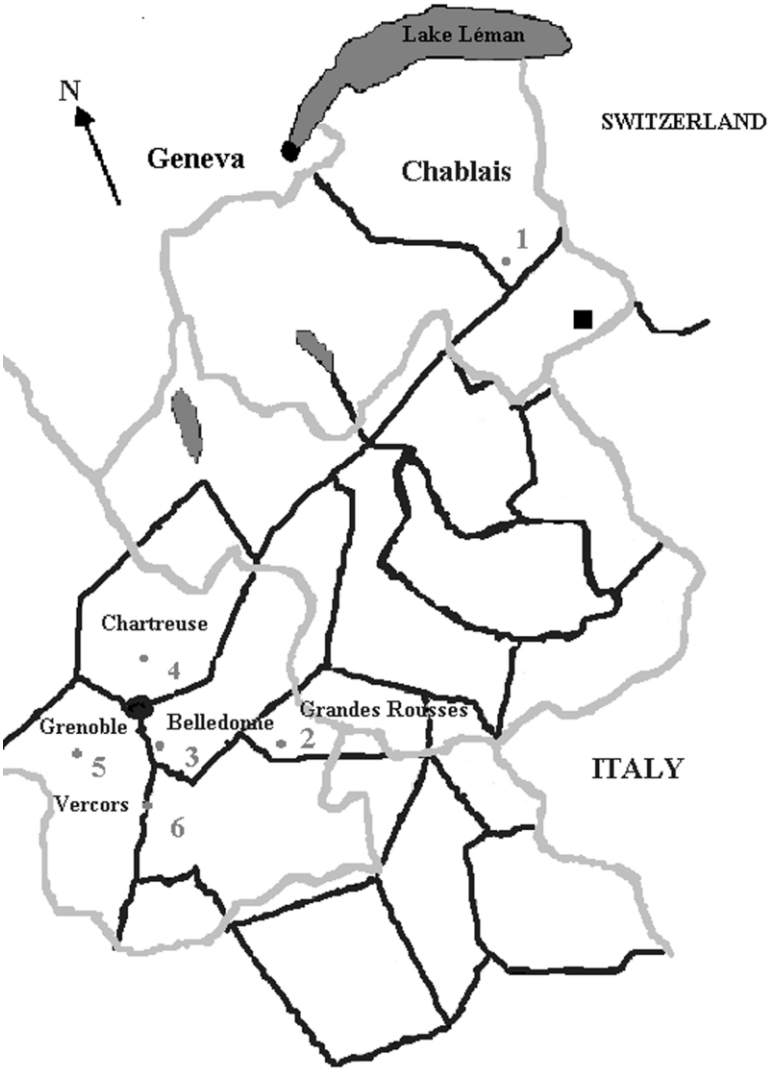


Fig. 2. Localization of the sampling sites in the French Alps. The map is divided in mountain Massif (black lines) and administrative regions (gray lines). Mont-Blanc summit (4807 m a.s.l.) is indicated with the black square. Numbers correspond to the sampling sites as described in Table 1.

limit of the method (< 0.8 pg g^{-1}) and levels for Hg_T are included between 13 to 130 pg g^{-1}. Few snow data are already available for comparison (Sorensen et al., 1994; Mason et al., 1992, Lamborg et al., 1995; Saint-Louis et al., 1995). Hg_R was found in the range 8–17.5 pM, for Hg_T concentrations included between 15 and 30 pM (i.e. 3–6 ng l^{-1}). Our data are approximately 2–40 times higher than these. Data for rain are in the same range as our results (Lindqvist and Rodhe, 1985; USEPA, 1997).

Concentrations of chloride and oxalate that can complex Hg(II) are given in Table 3. In our samples, pH and NO_3^- concentrations have not been measured because our bottles were cleaned with nitric acid. Chemical equilibrium and their constants for mercury complexes with chloride, oxalate and hydroxide in snow are given in Table

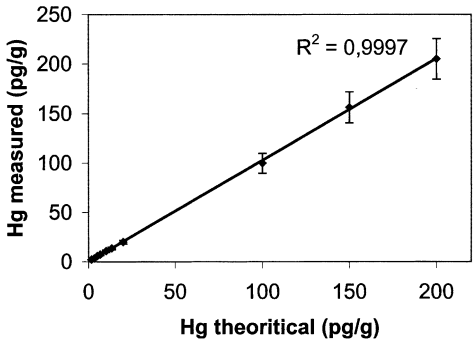


Fig. 3. Hg calibration curve. Theoretical Hg corresponds to the quantity of Hg in the standard corrected with the uncertainty evaluated on the dilution. The uncertainty on the measurement has been evaluated on the basis of three tests.

4. As shown by Faust and Hoigné (1990), the pH of the seasonal snow cover is included between 3 and 5.

As given by Sorensen et al. (1994), Mason et al. (1992) and Lamborg et al. (1995), Hg_R concentrations in snow have been measured and are included between 2 and 80 pM. In our study we have taken an average value of 40 pM to calculate the concentrations of these Hg complexes. The concentrations of HgC_2O_4, $HgCl_2$, $Hg(OH)_2$, HgOHCl, $HgCl^+$, $Hg(OH)^+$, $HgCl_3^-$, for snow pH included between 3 and 5, are given in Fig. 4.

For pH values of approximately 3–4, HgC_2O_4 and $HgCl_2$ are the two predominant complexes. For all the samples except for Vercors (1) and (3), Grandes Rousses, Chartreuse (1) and Sixt, HgC_2O_4 is the most abundant complex in snow. When the ratio between chloride/oxalate is high (> 10), $HgCl_2$ predominates. This situation can be observed for air masses at the origin of snow which are concentrated both in oxalate and chloride. This kind of situation is observed for precipitation influenced by anthropogenic sources. When looking to air masses trajectories, we can see that all the masses at the origin of the snow precipitation come from the west of France. Veysseyre (2000) has shown that these precipitations were mainly influenced by anthropogenic sources. This is confirmed when looking to ammonium, sulfate concentrations which are high indicating that samples are strongly influenced by anthropogenic sources. Oxalate is a secondary pollutant produced by photochemical transformation of volatile organic compounds (Kawamura et al., 1996; Jaffrezo et al., 2001; Ricard et al., 2001). Good correlation is obtained between oxalate, sulfate and chloride for these samples. When looking at heavy metal concentrations in these samples (Veysseyre, 2000), we can observe that

Table 2
Reactive mercury (Hg_R) and total mercury (Hg_T) in snow samples

Sampling site	Date of sampling	Water flux ($g\ cm^{-2}$)	Water flux for the all winter ($g\ cm^{-2}$)	Hg_R ($pg\ g^{-1}$)	Hg_T ($pg\ g^{-1}$ of snow) or ($ng\ l^{-1}$ of water)
La Morte (1)	04/01/99	4.5	45.1	< L.D.[a]	(130 ± 2)
La Morte (2)	04/01/99	4.5		< L.D.	(59 ± 6)
Chartreuse (1)	03/11/99	8.1		< L.D.	(68 ± 4)
Chartreuse (2)	04/02/99	12.2	90.5	< L.D.	(50 ± 2)
Vercors (1)	03/23/99	6.6		< L.D.	(67 ± 1)
Vercors (2)	04/06/99	7.1	122.3	< L.D.	(13 ± 1)
Vercors (3)	04/14/99	8.8		< L.D.	(45 ± 3)
Sixt	12/21/98	7.2	110.9	< L.D.	(26 ± 3)
Belledonne (1)	03/29/99	7.1		< L.D.	(76 ± 2)
Belledonne (2)	04/07/99	5.5	67	< L.D.	(38 ± 2)
Grandes Rousses	04/19/98	4.2	15.4	< L.D.	(65 ± 2)
Grenoble	04/15/99	–	–	< L.D.	(113 ± 6)
Chamrousse	04/27/00	–	–	< L.D.	(52 ± 2)
Chamrousse (water)	04/27/00	–	–	< L.D.	(48 ± 5)

The water flux in each sampling site for each precipitation is also shown, as well as the total water flux during all winter.
[a] L.D. ~ 0.8 $pg\ g^{-1}$.

Table 3
Anion concentrations (Cl^- and $C_2O_4^{2-}$) in snow samples

Sampling site	Date of sampling	Cl^- (pg g^{-1})	$C_2O_4^{2-}$ (pg g^{-1})
La Morte (1)	04/01/99	16	2.6
La Morte (2)	04/01/99	21	5.6
Chartreuse (1)	03/11/99	45	4.6
Chartreuse (2)	04/02/99	42	10.0
Vercors (1)	03/23/99	126	19.8
Vercors (2)	04/06/99	33	6.6
Vercors (3)	04/14/99	310	20.5
Sixt	12/21/98	41	2.0
Belledonne (1)	03/29/99	48	13.3
Belledonne (2)	04/07/99	88	33.7
Grandes Rousses	04/19/99	70	7.4
Grenoble	04/15/99	40	17.7
Chamrousse (snow)	04/27/00	–	–
Chamrousse (water)	04/27/00	–-	–

the enrichment factors (calculated for a metal X as: E.F. = $[(X)/(Al)]_{snow\ samples}/[(X)/(Al)_{earth\ crust}]$ with $(X)/(Al)_{earth\ crust}$ given by Wedepohl (1995)) for lead, zinc, cadmium and copper are very high (~100–600 for lead, ~60–400 for zinc, ~600–2200 for cadmium and ~60–300 for copper) for the samples where the ratio chloride/oxalate is high indicating an anthropogenic contamination. For these samples, Hg_T concentrations do not correlate with sulfate, oxalate, chloride and heavy metals concentrations. Hg_T includes Hg_R and stable complexes such as HgS and some organomercury species. Hg_R is negligible (see Table 2), and Methyl Hg represents less than 4% of Hg_T in snow (Saint-Louis et al., 1995). In our samples Hg_T represent mainly HgS and other strong bound Hg complexes. As no correlation is obtained between Hg_T and other anthropogenic pollutants we can estimate that the fraction of Hg measured in this work comes from another origin, anthropogenic or not.

For pH near of 3–4, HgC_2O_4 is predominant in snow samples except for snow strongly influenced by anthropogenic sources (in that case $HgCl_2$ predominates).

When pH > 4, $Hg(OH)_2$ and HgOHCl are predominant. HgC_2O_4 and $HgCl_2$ are approximately 100 times less concentrated than hydroxide complexes such as $Hg(OH)_2$ and HgOHCl. These pH values are observed for precipitation not influenced by anthropogenic sources but more by soil erosion, for example Saharan dusts (De Angelis and Gaudichet, 1991; Maupetit and Delmas, 1994).

The knowledge of Hg_r speciation in snow is a key question for understanding the mechanisms of transformation of these complexes in snow after precipitation.

In our samples, different hypothesis can be given to the fact that Hg_R is below the detection limit: (1) Hg_R does not exist in precipitation; (2) the method of storing the samples is not adapted to Hg_R; (3) Hg_R complexes are transformed in the snow.

For the first hypothesis, Hg_R concentrations measured in rain and snow samples (Sorensen et al., 1994; Mason et al., 1992; Lamborg et al., 1995) are higher than our detection limit indicating that Hg_R in snow exists.

The second hypothesis concerns the method of storing the samples. In our study, the samples were not acidified before storing. If we acidify them with increasing concentrations of nitric acid, we do not observe any difference in Hg_R concentrations. The low levels of Hg_R could also be explained by the loss of Hg_R during the operations of melting–freezing of the samples as they are stored frozen at −30°C. Some snow samples were analyzed immediately (< 1 h) after collection. Hg_R concentrations were as low as for the other samples. A standard solution of $HgNO_3$ (5 pg g^{-1}) was analyzed after long-term conservation, melting and freezing operations. Hg analysis was found to be ~5 pg g^{-1} indicating no loss of Hg. But this last test is indicative but does not

Table 4
Hg(II) complexes equilibrium in aqueous phase (Lin and Pehkonen, 1999)

Chemical equilibrium	Log K
$Hg^{2+} + Cl^- \leftrightarrow HgCl^+$	7.30
$Hg^{2+} + {}_2Cl^- \leftrightarrow HgCl_2$	14
$Hg^{2+} + {}_3Cl^- \leftrightarrow HgCl_3^-$	15
$Hg^{2+} + {}_4Cl^- \leftrightarrow HgCl_4^{2-}$	15.60
$Hg^{2+} + OH^- \leftrightarrow HgOH^+$	10.63
$Hg^{2+} + {}_2OH^- \leftrightarrow Hg(OH)_2$	22.64
$Hg^{2+} + OH^- + Cl^- \leftrightarrow HgOHCl$	18.25
$Hg^{2+} + C_2O_4^{2-} \leftrightarrow HgC_2O_4$	9.66

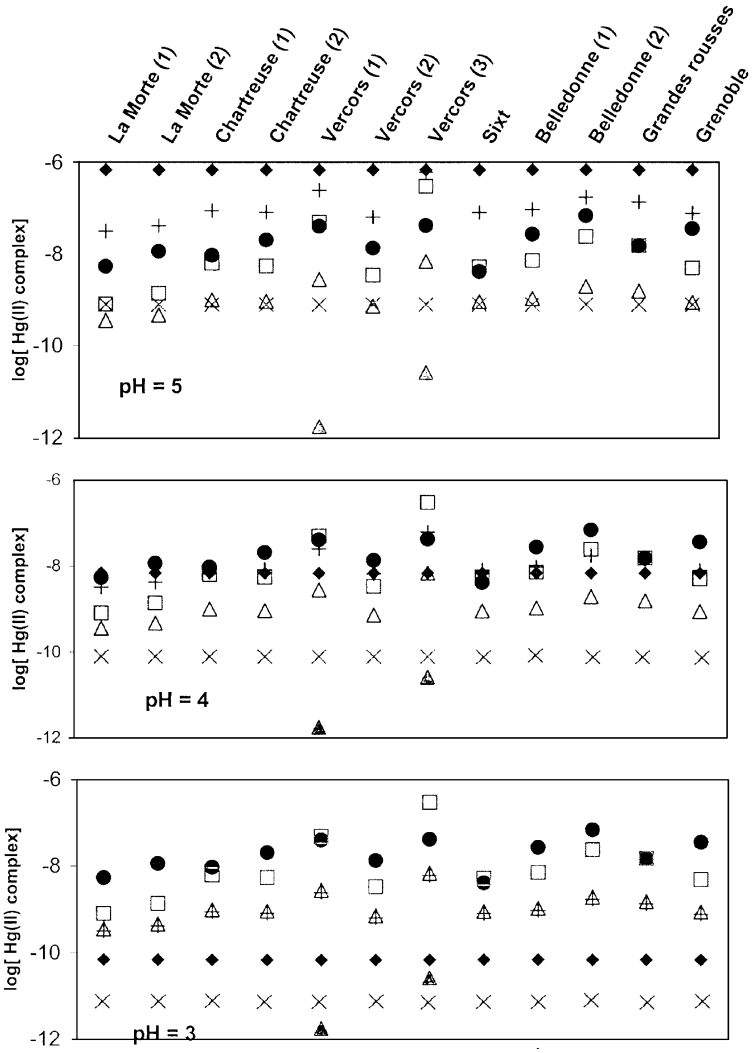


Fig. 4. Concentration of different mercury complexes as a function of pH. (●: HgC_2O_4, □: $HgCl_2$, ♦: $Hg(OH)_2$, +: HgOHCl, ×: $HgOH^+$, △: $HgCl^+$, ▲: $HgCl_3^-$).

correspond to the reality of snow samples which include particulate matter and organic compounds. The adsorption on walls of the bottles could result in a possible loss of Hg_R in the frame of complexed mechanisms involving particles. This hypothesis is still in debate but some tests made during the last years can contribute to give some answers. We do not find any problems for other heavy metals as for example lead, cadmium, copper, zinc, etc. (Boutron, 1990). Vandal et al. (1993) used the same procedure for measuring Hg in Antarctic ice dated from 5000 to 34 000 years B.P. It appears that the storing method, the melting and freezing steps, do not modify the reactive and total mercury chemical information contained in the samples.

For the last hypothesis, Lalonde et al. (2000) have shown that Hg_R can be photoreduced in the seasonal snow pack giving Hg(0). A large portion of Hg deposited seems to be lost within 24–48 h after its deposition. Several authors indicate that Hg complexes are photoreduced in solution, pro-

ducing Hg(0). It is the case for, $Hg(OH)_2$ (Lindqvist, 1991) and HgC_2O_4 in presence of aerosols (Lin and Pehkonen, 1997). The photochemical stability of $HgCl_2$ is in discussion. Lindqvist (1991) estimates that it is stable while Nriagu (1997) estimates it is clearly photoreduced. Recently, Costa and Liss (2000) have estimated that Hg in sea water (where $HgCl_2$ is the predominant form) is photoreduced in the presence of dissolved organic carbon.

Acknowledgements

We would like to thank the Centre National de la Recherche Scientifique (C.N.R.S.) for its financial support from 1999 to 2001 for this study in the frame of the A.T.I. (Action Thématique Innovante) project. We want to thank the French Ministry of the Environment (grant no. 7036) and the Agence de l'Environnement et la Maîtrise de l'Energie (A.D.E.M.E.) (grant no. 9793011), the Institut Universitaire de France for their financial support. Special thanks also to the National and Regional Park agents for their help for sampling snow in all the French Alps.

References

Balogh SJ, Meyer ML, Hansen NC, Moncrief JF, Gupta SC. Transport of mercury from a cultivated field during snowmelt. J Environ Qual 2000;29:871.

Bloom NS, Crecelius EA. Determination of mercury in seawater at sub-nanogram per liters levels. Mar Chem 1983; 14:49–59.

Boutron CF. A clean laboratory for ultralow concentration heavy metal analysis. Fres Z Anal Chem 1990;337:482–491.

Boutron CF, Vandal GM, Fitzgerald WF, Ferrari CP. A forty year record of mercury in central Greenland snow. Geophys Res Lett 1998;25:3315–3318.

Capelli R, Minganti V, Chiarini C, De Pellegrini R. Mercury in snow layers from the Antarctica. Int J Environ Anal Chem 1998;7:289–296.

Costa M, Liss P. Photoreduction and evolution of mercury from seawater. Sci Total Environ 2000;261:125–135.

De Angelis M, Gaudichet A. Saharan dust deposited over Mont-Blanc (French Alps) during the last 30 years. Tellus B 1991;43:45–60.

Faust BC, Hoigné J. Photolysis of Fe(III)-hydroxy complexes as sources of OH radicals in clouds, fog and rain. Atmos Environ A 1990;24:79–89.

Fitzgerald WF, Mason RP, Vandal GM. Atmospheric cycling and air-water exchange of mercury over mid-continental lacustrine regions. Water Air Soil Pollut 1991;56:745–764.

Ferrari CP, Moreau AL, Boutron CF. Clean conditions for the determination of ultra-low levels of mercury in ice and snow samples. Fres J Anal Chem 2000;366:433–437.

Jaffrezo JL, Davidson, CI, Khuns HD, Strater R. Seasonal variations in aerosol chemical species on the Greenland Ice Sheet, Atmos Environ 2001; submitted.

Kawamura K, Kasukabe H, Barrie LA. Source and reaction pathways of dicarboxylic acids, ketoacids and dicarbonyls in Arctic aerosols: one year of observations. Atmos Environ 1996;30:1709–1722.

Lalonde JD, Poulain AJM, Amyot M. Mercury dynamics in snow. International Conference on heavy metals, Ann-Arbor, MI, USA, 2000 (http://www.sph.umich.edu/eih/heavymetals).

Lamborg CH, Fitzgerald WF, Vandal GM, Rolfhus KR. Atmospheric mercury in Northern Wisconsin: sources and species. Water Air Soil Pollut 1995;80:159–168.

Lin CJ, Pehkonen SO. Aqueous free radical chemistry of mercury in the presence of iron oxides and ambient aerosols. Atmos Environ 1997;31:4125–4137.

Lin CJ, Pehkonen SO. The chemistry of atmospheric mercury: a review. Atmos Environ 1999;33:2067–2079.

Lindberg SE, Stratton WJ. Atmospheric mercury speciation: concentrations and behaviour of reactive gaseous mercury in ambient air. Environ Sci Technol 1998;32:49–57.

Lindqvist O, Rodhe H. Atmospheric mercury — a review. Tellus B 1985;37:136–159.

Lindqvist O. Mercury in the Swedish environment, Special Issue. Water Air and Soil Pollut 1991; 55.

Mason RP, Fitzgerald WF, Vandal GM. The sources and composition of mercury in Pacific Ocean rain. J Atmos Chem 1992;14:489–500.

Mason RP, Lawson NM, Sullivan KA. The concentration, speciation and sources in Chesapeake Bay precipitation. Atmos Environ 1997;31:3541–3550.

Maupetit F, Delmas RJ. Snow chemistry of high altitude glaciers in the French Alps. Tellus B 1994;46:304–324.

Nriagu JO. A global assessment of natural sources of atmospheric trace metals. Nature 1989;338:47–49.

Nriagu JO. Global climate change and cycling of Hg in North America, Personal communication, 1997.

Pirrone N, Glinsorn G, Keeler GJ. Ambient levels and dry deposition fluxes of mercury to lakes Huron, Erie, and St. Clair. Water Air Soil Pollut 1995;80:179–188.

Poissant L. Field observation of total gaseous mercury behaviour: interactions with ozone concentrations and water vapour mixing ratio at a rural site. Water Air Soil Pollut 1997;97:341–353.

Poissant L, Pilote M. Mercury concentrations in single event

precipitation in southern Québec. Sci Total Environ 1998;213:65–72.

Ricard V, Jaffrezo JL, Kerminen VM, Hillamo RE, Sillanpaa M, Ruellan S, Liousse C, Cachier H. Two years continuous aerosol measurements in Northern Finland, J Geophys Res 2001; submitted.

Saint-Louis VL, Rudd JW, Kelly CA, Barrie LA. Wet deposition of methyl mercury in northwestern Ontario compared to other geographic locations. Water Air Soil Pollut 1995;80:405–414.

Schroeder WH, Anlauf KG, Barrie LA. Arctic springtime depletion of mercury. Nature 1998;394:331–332.

Sheppard DS, Patterson JE, McAdam MK. Mercury content of Antarctic ice and snow: further results. Atmos Environ A 1991;25:1657–1660.

Slemr F, Langer E. Increase in global atmospheric concentrations of mercury inferred from measurements over the Atlantic Ocean. Nature 1992;355:434–437.

Sorensen JA, Glass GE, Schmidt KE. Regional patterns of wet mercury deposition. Environ Sci Technol 1994;28: 2025–2032.

US Environmental Protection Agency, 1997.

Vandal GM, Fitzgerald WF, Boutron CF, Candelone JP. Variations in mercury deposition to Antarctica over the past 34,000 years. Nature 1993;362:621–623.

Veysseyre A. Dépôts de métaux lourds sur le manteau neigeux alpin français, Cartographie de flux et identification des sources. Impact de la météorologie et du relief. Thèse de doctorat de l'Université Joseph Fourier (Grenoble I), 2000 (http://glaciog.ujf-grenoble.fr/).

Veysseyre A, Ferrari CF, Elichegaray C, Ebner P, Boutron C. Fluxes of heavy metals deposition on the snow of the French Alps during the 1997–1998 and 1998–1999 winter periods. Methodology and preliminary results. Pollut Atmos 2000;168:599–607.

Veysseyre A, Moutard K, Ferrari CP, Van de Velde K, Barbante C, Cozzi G, Capodaglio G, Boutron CF. Heavy metals in fresh snow collected at different altitudes in Chamonix and Maurienne valleys, French Alps: initial results. Atmos Environ 2001;35:415–425.

Wedepohl KH. The composition of the continental crust. Geochim Cosmochim Acta 1995;59:1217–1232.

V.3 Les cycles de production de mercure gazeux dans un manteau neigeux de moyenne latitude à Kuujjuarapik/Whapmagoostui (55°N, Canada) au printemps.

V.3.1 Présentation de l'article 5

L'existence, semblait-il, d'une réactivité du mercure dans la neige alpine liée à l'action solaire, et la mise en place fructueuse de mesures du mercure gazeux présent dans l'air d'un manteau neigeux polaire, nous ont inévitablement conduits à poursuivre des campagnes de mesures intensives dans un couvert neigeux printanier.

Nous avons donc réalisé, en avril 2002, une étude à Kuujjuarapik/Whapmagoostui (55°N) au Canada (*cf.* figure 1, article 5), dans un village Inuit et Cri, situé sur les bords de la Baie d'Hudson. Pendant 4 jours entiers (du 8 au 11 avril 2002), nous avons assuré un suivi continu des concentrations en mercure gazeux présent dans l'air interstitiel de la neige à différentes profondeurs.

Les conditions météorologiques et d'enneigement rencontrées sur ce site situé sous le cercle polaire arctique étaient bien différentes de celles du Groenland. La durée de l'ensoleillement était de 13 heures par jour environ avec un maximum du rayonnement global solaire net compris entre 150 et 200 W/m^2. Durant les 4 jours de mesures, la température extérieure était toujours négative et soumise à une forte amplitude parfois supérieure à 20°C (figure 2a, article 5). Enfin, le manteau neigeux d'une épaisseur de 1 m au moment des expériences était relativement âgé, avec des couches de neige de masses volumiques comprises entre 0,20 et 0,45 g/cm^3 .

Au cours de cette campagne, nous avons installé le GAMAS couplé à un analyseur Gardis (*cf.* article 1, p.71) afin de mesurer les températures et les concentrations en mercure élémentaire gazeux présentes dans l'air du manteau neigeux à des profondeurs voisines de 25, 37, 54, 80 et 102 cm. L'intervalle de temps entre chaque mesure de mercure était de l'ordre d'une demi-heure. En parallèle, nous avons mesuré les concentrations en mercure atmosphérique gazeux grâce au Tekran 2537A (*cf.* III.1.3, p.64). Nous avons également déterminé les concentrations en espèces ioniques majeures dans des échantillons de neige de surface.

Nous avons ainsi enregistré un cycle journalier de variations des concentrations en Hg° dans le manteau neigeux (*cf.* figure 3, article 5). Ces variations observées dans les couches de

surfaces sont expliquées par une compétition entre des réactions d'oxydation et de réduction du mercure dans ce manteau.

D'une part, quand les concentrations en Hg° présent dans l'air de la neige sont inférieures à celles dans l'air ambiant, nous avons certainement une oxydation de Hg°. Ce phénomène est particulièrement visible quand l'intensité solaire décroît et pendant la nuit. Ainsi, si l'on trace un profil de Hg° dans ce manteau en fin de nuit, la courbe est très proche de celle obtenue pour les données du Groenland (*cf.* figure 4, article 5). Nous pensons que le mécanisme à l'origine de cette consommation du Hg° dans le manteau pourrait être de même nature qu'au Groenland.

D'autre part, nous avons observé pour tous les jours une variation des concentrations en mercure gazeux dans l'air des premières couches de neige en phase avec les variations du rayonnement solaire. Les concentrations en mercure gazeux dans les premiers 55 cm du manteau commencent à croître au lever du soleil. De manière générale, les concentrations mesurées à 25 cm augmentent d'abord, suivies par celles à 37 cm et à 55 cm. Ce décalage est d'environ 30 à 60 minutes. Les concentrations atteignent un maximum (au-dessus des niveaux atmosphériques) une heure environ après le maximum d'irradiation solaire (vers 15-16h). A 40 cm de profondeur par exemple, les concentrations en mercure mesurées dans l'air de la neige sont 2 fois supérieures à celles mesurées dans l'atmosphère. Dans les couches les plus profondes (80 et 100 cm), les concentrations sont faibles (inférieures aux niveaux atmosphériques) et leurs variations sont également moindres.

Considérant nos travaux précédents (article 4) et ceux de Lalonde *et al.* (2002), nous faisons l'hypothèse que cette production résulte de la réduction photochimique de complexes de mercure divalent présents dans la neige. Il peut s'agir, soit d'une photodissociation de certaines espèces, soit d'une réduction effectuée par l'intermédiaire d'un composé produit photochimiquement, soit d'une combinaison des deux phénomènes. Grâce aux mesures des espèces ioniques et aux tables thermodynamiques, nous avons déterminé que les complexes du type $HgCl_n^{(n-2)-}$ prédominaient dans la neige. Leur photodissociation pose problème d'un point de vue pratique car les longueurs d'onde nécessaires à leur photolyse sont inférieures à 240 nm (Strömberg *et al.*, 1991; Horváth et Vogler, 1993; Kunkely *et al.*, 1997). En effet, ces longueurs d'onde sont inexistantes à la surface terrestre. En revanche, dans des échantillons représentatifs des conditions environnementales (présence de matière organique par exemple), cette réaction semble possible (Costa et Liss, 1999; Costa et Liss, 2000). Toutefois, nous envisageons également la possibilité d'une réduction par des radicaux $HO_2^{\cdot}$ produits par la

photolyse de HCHO par exemple. Cette réaction est rapide et indépendante de la nature du complexe de mercure (Lin et Pehkonen, 1999a). Par ailleurs, des interrogations subsistent toujours quant à la nature réelle de ces réactions. Elles peuvent être catalysées par les surfaces de glace (réactions hétérogènes) et/ou se dérouler dans la couche désordonnée (couche quasi liquide) en surface des cristaux de neige (Döppenschmidt et Butt, 2000). Cette couche quasi liquide a la faculté d'accélérer les processus chimiques (Takenaka *et al.*, 1992).

Nous pensons donc que les variations diurnes des concentrations en mercure dans les premières couches de neige sont le résultat de ces réactions photochimiques. S'il est peu vraisemblable que de telles réactions aient lieu à 60 cm de profondeur – en raison de l'extinction rapide des rayonnements ultraviolets dans la neige (King et Simpson, 2001) –, le transport du mercure et des réactifs produits dans les premières couches explique les variations observées dans les couches les plus profondes. Le transport de ces espèces s'effectue par la diffusion moléculaire, mais surtout par les ventilations naturelles et forcées du manteau neigeux. Cette dernière est provoquée par l'aspiration de l'air dans la neige en profondeur. Finalement, les mécanismes hypothétiques conduisant aux cycles de production de Hg° dans un manteau neigeux irradié sont résumés sur la figure 5 (article 5).

V.3.2 Article 5 : Diurnal cycles of gaseous mercury within the snowpack at Kuujjuarapik/Whapmagoostui, Québec, Canada

Environ. Sci. Technol. **2003**, *37*, 3289−3297

Diurnal Cycles of Gaseous Mercury within the Snowpack at Kuujjuarapik/Whapmagoostui, Québec, Canada

AURÉLIEN DOMMERGUE,*,† CHRISTOPHE P. FERRARI,†,‡ LAURIER POISSANT,§ PIERRE-ALEXIS GAUCHARD,† AND CLAUDE F. BOUTRON†,#

Laboratoire de Glaciologie et Géophysique de l'Environnement du CNRS, 54 rue Molière, BP 96, 38402 Saint Martin d'Hères, France, Polytech' Grenoble, Université Joseph Fourier, 28 Avenue Benoît Frachon, BP 53, 38041 Grenoble, France, Service Météorologique du Canada, Processus des Toxiques Atmosphériques, Environnement Canada, 105 rue McGill, Montréal, Québec H2Y 2E7, Canada, and Unités de Formation et de Recherche de Mécanique et de Physique, Université Joseph Fourier (Institut Universitaire de France), BP 68, 38041 Grenoble, France

Mercury is a globally dispersed and toxic pollutant that can be transported far from its emission sources. In polar and subpolar regions, recent research activities have demonstrated its ability to be converted and deposited rapidly onto snow surfaces during the so-known Mercury Depletion Events (MDEs). The fate of mercury once deposited onto snow surfaces is still unclear: a part could be re-emitted to the atmosphere, the other part could contaminate water systems at the snowmelt. Its capacity to transform to more toxic form and to bioaccumulate in the food chain has consequently made mercury a threat for Arctic ecosystems. The snowpack is a medium that greatly interacts with a variety of atmospheric gases. Its role in the understanding of the fate of deposited mercury is crucial though it is poorly understood. In April 2002, we studied an environmental component of mercury, which is interstitial gaseous mercury (IGM) present in the air of the snowpack at Kuujjuarapik/Whapmagoostui (55°N, 77°W), Canada on the east shore of the Hudson Bay. We report here for the first time continuous IGM measurements at various depths inside a seasonal snowpack. IGM concentrations exhibit a well-marked diurnal cycle with uninterrupted events of Hg^0 depletion and production within the snowpack. A possible explanation of Hg^0 depletion within the snowpack may be Hg^0 oxidation processes. Additionally, we assume that the notable production of Hg^0 during the daytime may be the results of photoreduction and photoinitiated reduction of Hg(II) complexes. These new observations show that the snowpack plays undoubtedly a role in the global mercury cycle.

* Corresponding author phone: +33 4 76 82 42 00; fax: +33 4 76 82 42 01; e-mail: dommerg@lgge.obs.ujf-grenoble.fr.

† Laboratoire de Glaciologie et Géophysique de l' Environnement du CNRS.

‡ Polytech' Grenoble.

§ Service Météorologique du Canada, Processus des Toxiques Atmosphériques, Environnement Canada.

Unités de Formation et de Recherche de Mécanique et de Physique, Université Joseph Fourier (Institut Universitaire de France).

Introduction

Mercury in the Environment. Because of its high toxicity and its ability to magnify through the food chain, methylmercury is one of the most hazardous species of mercury. Subsequently, native populations with a high dietary component of fish and/or sea mammals such as Inuit and Cree Indians in Canada are particularly exposed to this persistent pollutant (*1*, *2*). There are several forms of mercury present in the environment that can be transformed and lead to organic mercury. In the atmosphere, elemental mercury Hg^0 is the predominant form and has a relatively long lifetime (*3*). Additionally to Hg^0, some oxidized species of mercury, known as total particulate-phase mercury (TPM) and reactive gaseous mercury (RGM), can be found in lesser amounts. RGM species are more reactive and soluble and can be deposited faster onto earth surfaces (*4*).

Mercury Depletion Events. The reactivity of Hg^0 in the atmosphere is weak. However under special conditions, it has been discovered that fast oxidation processes of Hg^0 were possible. These conversion processes known as Mercury Depletion Events (MDE) have been observed in Arctic regions at Alert, Canada (*5*), Point Barrow, Alaska (*6*), Svalbard, Norway (*7*), Station Nord, Greenland (*8*), in a subarctic site at Kuujjuarapik/Whapmagoostui, Québec (*9*), and in Antarctica (*10*). During the MDE, RGM, and/or TPM deposition fluxes to snow surfaces are thought to be enhanced as well as the mercury content of the snow surface (*11*, *12*).

The Fate of Mercury Deposited in Snow. However the fate of deposited mercury onto the snow is not obvious. Part of Hg could be accumulated in water systems and become available for methylation. This assumption may be supported by the increase of mercury deposition as seen in sediments (*13*). Nevertheless supporting recent observations of atmospheric Hg^0 production during snowmelt (*6*), Hg^0 measurements made in the first centimeters of the snowpack (*14*), it appears that mercury could be emitted from the snowpack. Several authors have already pointed out the question of mercury reactivity in the snow (*15*−*17*). Photoreduction processes and/or photoinduced reductions of divalent mercury species could be the chemical pathways at the origin of Hg^0 reemission from the snowpack.

The Importance of the Snowpack. An innovative way to study the fate of mercury once deposited onto snow is to carry out some measurements in the interstitial air in the snowpack. Many studies have inferred that the snowpack was both physically and (photo)chemically active (e.g. refs *18*−*20*). By measuring compounds present in the firn air, the evidence of a close interaction between atmosphere and snowpack has been highlighted. Thus, the impact of the snowpack on atmospheric chemistry must be seriously considered since snow covers up to 50% of continent in the Northern Hemisphere in winter (*21*).

In April 2002, we initiated a gaseous mercury monitoring in the interstitial air of a snowpack in a subarctic site at Kuujjuarapik/Whapmagoostui, Québec, Canada to determine the fate of mercury inside a sunlight-irradiated snowpack. The measurements reported here show for the first time the daily variations of interstitial gaseous mercury (IGM) at different depths of the snowpack. The results of this experiment demonstrate that IGM is involved in an intricate cycle. IGM is either depleted as already observed in Greenland (*17*), either produced. This noticeable diurnal cycle of

10.1021/es026242b CCC: $25.00 © 2003 American Chemical Society Published on Web 06/21/2003

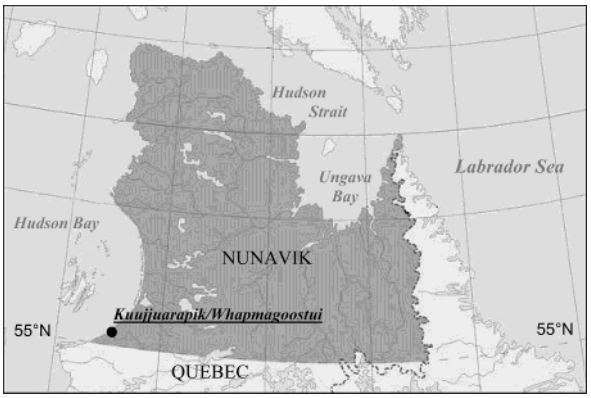


FIGURE 1. Measurement site on the shore of the Hudson Bay in Kuujjuarapik/Whapmagoostui, Québec, Canada.

production, explained by photochemical reactions within the snowpack, may have unexpected consequences on the atmospheric Hg cycle.

Experimental Section

Study Site. The northern Inuit and Cree villages of Kuujjuarapik/Whapmagoostui (55°17′N, 77°46′W, 21 masl) are located east of Hudson Bay in the Nunavik region of Québec (Figure 1) on the north shore of the Great Whale River. The local sources of pollution identified in this small village (~600 inhabitants) are diesel power plant, snowmobiles, heating, and airplanes, but long-range transport of atmospheric pollutants from Montréal, Québec and Ottawa is also possible (*22*). Our experimental site was located at least 200 m far from first habitations, 1 km from the river and 3 km from the Hudson Bay. We monitored interstitial gaseous mercury (IGM) concentration and snow temperature at different depths as well as snow surface temperature. Other data such as meteorological parameters, ozone and ambient Hg^0 concentrations have been recorded within the CEN (Centre d'Étude Nordique, Université Laval, Québec) by Environment Canada located 200 m from our measurement site. We initiated an intensive campaign at the beginning of April 2002. At this time of the year both the river and the Hudson Bay were covered with a thick layer of ice.

Sampling and Analytical Method. We present here 4 full days of measurements from the 8th till the 11th of April 2002. For depths 25, 37, and 54 cm, measurements were performed every ~30 min. For depths 80 and 102 cm, only a few measurements have been achieved. On April 10, data are missing for all depths except depth 25 cm. Before this period we did some sporadic measurements, however with an interval between experiments too long to consider these data as continuous ones. Snow surface temperature has not been measured on April 10 too. It has been reconstructed with a correction added to snow surface temperature data recorded in the CEN.

IGM concentration in snow was determined using the Gaseous Mercury in interstitial Air in Snow (GAMAS) device concurrently with a Gardis-3 Hg analyzer. A detailed description of this instrument, its setting-up and its first testing in Station Nord (Greenland) in winter 2002 can be found elsewhere (*23*). Briefly, several sampling probes have been inserted at various depths (i.e. 25, 37, 54, 80, and 102 cm) in the seasonal snowpack. Theses probes of 15 mm diameter are made of a Teflon head with two air inlets. Air inlets are connected to a 1/4" Teflon tube inside a Fiber-glass tube. The 102 cm probe was in contact with the frozen ground. We used some other probes to check the reproducibility of our measurements at a same depth. The GAMAS device was connected by a PTFE connection (Swagelock) with a clean 10 m Teflon line (unheated) to the Gardis-3 mercury analyzer, which was pumping snow air and determining its Hg^0 content. During our experiments, we strongly believe that IGM mainly consists of elemental mercury (Hg^0) present in the interstitial air of the snowpack. Divalent gaseous species of Hg exist in ambient air certainly as $HgCl_2$ and other halides with a higher surface reactivity than Hg^0 (*24*). These compounds represent only a few percent of all gaseous mercury species in typical ambient air, i.e. far from industrial sources and without any so-called mercury depletion events. Furthermore, recent studies have shown that some reactive divalent species of Hg (such as $HgCl_2$) are rapidly lost in Teflon tubing as a result of their high surface reactivity (*25*). The use of a heated Teflon line may be strongly recommended to measure reactive divalent species effectively (*26*). According to recent reports on the influence of sampling line on Hg^0 measurements (*27*) and according to tests conducted during our field studies, the influence of Teflon lines and sampling probes on Hg^0 measurements is insignificant.

Flow rate of the Gardis analyzer was 1 l/min during 5 min. The Gardis analyzer is based on dual gold stage amalgamation and atomic absorption detection (*28*). The sample air stream is passed through two gold cartridges where mercury is preconcentrated. Hg is then thermally released and detected by Cold Vapor Atomic Absorption Spectrometry (CVAAS). Reliability and performances of the Gardis analyzer have already been verified through intercomparison exercises (*29*). Gardis instruments have been successfully used in high-time resolution monitoring of atmospheric gaseous mercury (e.g. refs *30* and *31*). During this experiment, the Gardis-3 analyzer, previously calibrated had an absolute detection limit of 0.2 pg of Hg approximately. Hence, a detection limit around 0.04 ng/m^3 is expected when measuring mercury in air samples collected in the snowpack.

Ambient Hg^0 was determined by using a Tekran 2537A analyzer located in the CEN laboratory. The instrument samples air and traps mercury vapor into a gold cartridge. The amalgamated mercury is thermally desorbed and detected using Cold Vapor Atomic Fluorescence Spectrometry (CVAFS). Dual cartridges allow alternate sampling and desorption. This instrument was operated with a 15-min sampling intervals and a flow rate of 1.5 L/min. Accuracy and precision of Tekran analyzers have been assessed during field intercomparison exercise (*29*). During this field intercomparison exercise a remarkable agreement has been reached between measurements achieved by Tekran and Gardis analyzers.

Snowpack temperatures were measured with highly sensitive temperature probes (Pt 100, Honeywell Control System) inserted in the GAMAS instrument. Temperatures data were available at depths of 25, 37, 54, and 80 cm, near the ground (102 cm depth) and on the snow surfaces with an uncertainty of about 0.5 °C.

Snow samples have been collected for ionic species analysis. A detailed explanation of analytical procedure can be found in Ricard et al. (*32*). Briefly, melted samples were analyzed with a Dionex 500 chromatograph fitted with an AS11 column and a 700 μL injection loop. These analyses were performed with a quaternary gradient of eluent (H_2O-sodium hydroxide solutions-methanol). With a 13 min analytical run, we have determined inorganic anions such as Cl^-, NO_2^-, NO_3^-, SO_4^{2-}, Br^-, and oxalate ($(COO^-)_2$).

Influence of Soil Emissions. Hg^0 emission from soils may influence our IGM measurements since the snowpack is directly in contact with the frozen ground. Soil emissions constitute strong natural sources of Hg^0 to the atmosphere and can affect significantly atmospheric Hg budget for naturally and anthropogenically Hg-enriched areas (*33*). Mercury emissions from soils involve a first step of production of Hg^0 through principally light-induced reduction of Hg(II) and then a transport to the soil/air interface (*34*). Resulting

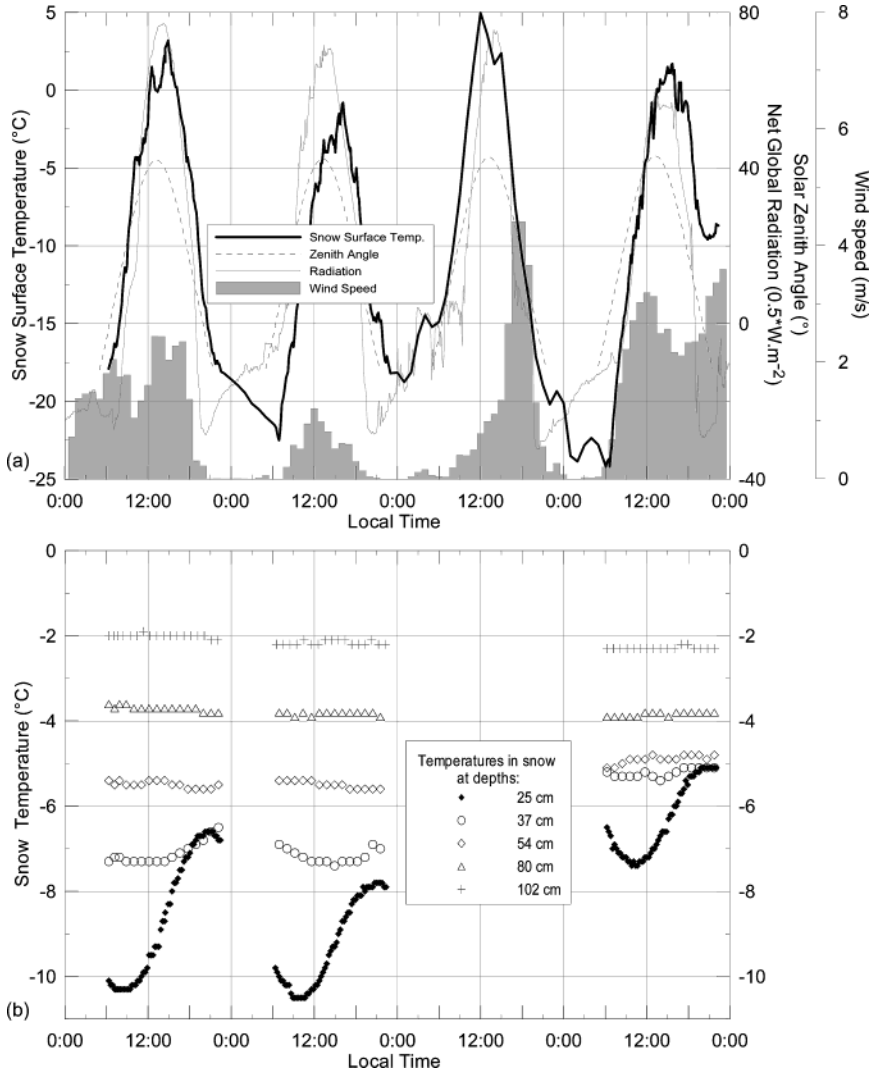


FIGURE 2. (a) Snow surface temperature (black line), net global radiation (gray line), solar zenith angle (dash line), and wind speed measurements (vertical bars) on 8−11 April 2002, at Kuujjuarapik/Whapmagoostui, Nunavik, Canada. (b) Snow temperatures at 25 (black diamonds), 37 (rings), 54 (diamonds), 80 (triangles), and 102 (plus) cm below the snow surface on April 8, 9, and 11, 2002.

Hg^0 fluxes may depend on many parameters, such as soil temperature (*35*), radiation (*36*), soil composition, and moisture (*37*). The presence of a thick snow layer (102 cm, cf. Results) should prevent the soil from temperature fluctuations (cf. Results), from solar radiation because most of the incident fluxes is extinguished (*38*) and from soil moisture variation. Diffusion of Hg^0 through the soil should be also reduced since the top soil layer is frozen and covered with a thick layer of ice. Furthermore, mercury fluxes measurements have been conducted over different soils in summer 2001 (ambient temperature around 20 °C) in Kuujjuarapik/Whapmagoostui (*39*). Gaseous mercury fluxes measured over sandy areas close to our experimental site and over bedrock (granite type) in the vicinity of the area were low varying from −0.14 to 1.67 ng/m^2/h (median 0.35 ng/m^2/h) and from −0.2 to 0.56 ng/m^2/h (median −0.03 ng/m^2/h), respectively. Considering these measurements, the presence of a frozen ground and of a thick snowpack and according to IGM measurements realized at the bottom of the snowpack, which are really low and fairly constant (see Figure 3), we believe that soil emissions of Hg^0 are certainly limited and can be considered as negligible.

Evaluations of the Reliability of Interstitial Air Sampling. Interstitial air sampling in the snowpack is a well-known technique. Various chemicals have been monitored using this technique, e.g. ozone (*18*, *40*), nitrogen oxides (*41*), formaldehyde (*19*), H_2O_2 (*42*), and recently mercury (*14*, *17*, *23*). These experiments gave reliable results and allowed assumptions on chemical and physical processes taking place in the snowpack.

Nevertheless, pumping air from a snowpack can be at the origin of some uncertainties and artifact of measurement since snow is known to be a medium both chemically and physically active. Complex processes occur in snowpacks: reactions on snow grains, photochemical reactions, diffusion, sorption, and desorption (*43*). On a larger scale, the snowpack is subject to temperature changes and air movements that can affect chemical species concentration and transport. Diffusion is thought to be a relatively slow transport process that is constrained by gradients in concentration and temperature (*44*). Another physical process, the ventilation, is of advective nature. Ventilation is caused by pressure variations from wind blowing over an uneven surface or from wind turbulence (*45*, *46*). Ventilation is a phenomenon that increases the rate of chemicals transfer and exposes a large part of a snow mantle to chemical exchanges (*44*). Artificial ventilation, known as forced ventilation, occurs when sampling interstitial air of the firn. Albert et al. (*18*) mention significant forced ventilation induced when sampling with a flow rate of 2 L/min resulting in a mixing between atmospheric air and interstitial air. We used a flow rate of 1 L/min for our experiment with the intention of reducing

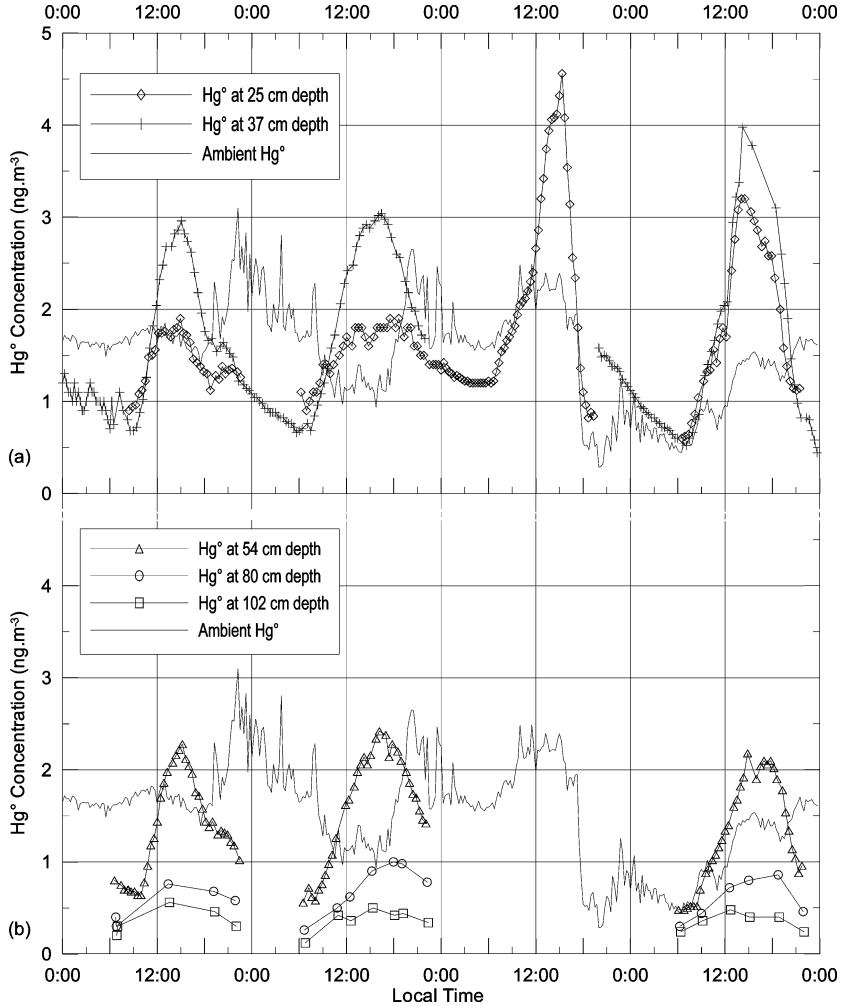


FIGURE 3. (a) Ambient (gray line) and snowpack interstitial air Hg^0 concentrations at 25 (diamonds) and 37 (plus) cm below the surface on April 8−11, 2002 at Kuujjuarapik/Whapmagoostui, Nunavik, Canada. (b) Ambient (gray line) and snowpack interstitial air Hg^0 concentrations at 54 (triangles), 80 (rings), and 102 cm (squares) below the surface on April 8−11, 2002.

the forced ventilation and the resulting mixing between interstitial air and ambient air. However, we were probably not able to avoid this phenomenon, because we needed a significant volume of air for the analysis. In deepest layers, mixing induced by the sampling might be lower as we reached some really low concentrations.

The origin of the sampled air is also a source of uncertainties. In a natural snowpack, permeability is thought to vary a lot (*47*). Hence, we are not quite sure if the air originates from the vicinity of the probe (i.e. in the theoretical volume of snow around the probe containing 5 L of air). Furthermore, the geometry of air flow paths becomes really complex if icy layers exist in the snowpack (*48*). The snowpack in Kuujjuarapik/Whapmagoostui had some melt-freeze layers (see paragraph results below) that could add some uncertainties in determining the origin of the air when large volumes of firn air are sampled. Thus, in a concern of transparency we will not discuss about the differences of amplitude observed in the layers 25, 37, and 54 cm below the surface when sampling continuously.

Finally, to address data as reliable as possible, we tried to minimize artifacts due to forced ventilation and the ambiguity on the sampled air origin. Although 4 full days of measurements are shown here, experiments have been sporadically repeated all along the campaign in a purpose of accuracy evaluation. Additionally, this system has been used successfully in February and March 2002 in Station Nord, Greenland (*17*, *23*) showing comparable data for a quite different snowpack. Uncertainty among IGM replicates taken from the same depths was around 15%.

Results

Meteorological Conditions. The 4 continuous days of measurements (8−11 April 2002) were quite similar regarding the meteorological parameters. They had clear sky conditions with bright sun. Maximal solar zenith angle was ~42° at 1:30 PM (see Figure 2). Outside temperature measured at 230 cm (not shown here) was always below 0 °C. Wind speed (Figure 2) was quite slow for the first 2 days (<3 m/s), higher at the end of the day 3 (around 4−5 m/s) and around 3 m/s for the last day.

Snowpack Characteristics. On the 8th of April and until the 11th of April 2002, the snow cover was 102 cm thick. The snow cover is seasonal in Kuujjuarapik/Whapmagoostui and was constituted with numerous layers of aged snow. The top 7 cm consisted of a sun crust layer of 0.3 g/cm^3 density. Alternated layers of melt-freeze snow and mostly faceted crystals of different sizes characterized the rest of the pack. Density was ranging between 0.2 and 0.45 g/cm^3.

As shown in Figure 2, diurnal variations of snow surface temperature are high. Generally, the minimum temperature of snow surface (between −18 °C and −24 °C) occurred just before the sunrise, and it started to increase with the sunrise (around 6:30 a.m.). Highest temperature was reached between 12:00 a.m. and 3:00 p.m. and was above 0 °C (maximum 5 °C) for 3 of the 4 days of experiment. Temperature was

above 0 °C for about 3−4 h. The melted fraction of the snowpack was observed to be insignificant and limited to the first millimeters of the pack.

Except in the first centimeters of the snowpack, daily variations of snow temperature within the snowpack were weak during these 4 days. Temperature at 25 cm below the surface showed a diurnal oscillation delayed (few hours) from the variations of snow surface temperature. In fact, heat is transferred less efficiently within a snowpack than in air. Temperatures measured at 3:00 p.m. were −8.3 °C, −9 °C, and −6.2 °C on days 1, 2, and 4, respectively.

The temperature measured at the depth of 37 cm showed no clear diurnal trend. However a significant increase of 2 °C (from −7 °C to −5 °C) was observed between the first 2 days and the last day. At 54 cm depth, the temperature was around −5.5 °C without any diurnal variation. At 80 and 102 cm depth (i.e. on the ground), temperatures were −3.7 °C and −2 °C, respectively, and constant during the whole period.

Interstitial Gaseous Mercury (IGM) Profiles. Figure 3 displays the measured IGM concentration within the snowpack at 25, 37, 54, 80, and 102 cm below the surface on April 8−11, 2002. In these figures, ambient Hg^0 concentration is also plotted for a quantitative comparison between IGM and ambient values. IGM concentrations at depths 25, 37, and 54 cm exhibited strong and similar diurnal signals peaking around 3:00−4:00 p.m. to concentrations well above the atmospheric signal. Daily maxima were included between 2 and 4.5 ng/m^3, 3 and 4 ng/m^3, and 2 and 2.5 ng/m^3, at depths 25, 37, and 54 cm, respectively. These maxima occurred generally ∼1 h after the maximum irradiation. Lowest concentrations around 0.5−0.9 ng/m^3 were measured after the sunrise. After the sunrise, a detailed study of our data shows that on the first 2 days the signal at 25 cm below the surface started to increase rapidly, followed by the signal at 37 cm and the signal at 54 cm. The delay between the increase in each layer was around 30−60 min. On the last day, IGM concentrations at depths 25 and 37 cm simultaneously increased (with our sampling time resolution). The IGM increase at 54 cm started 1 h later approximately. This delay between the increase of concentrations may suggest that the mechanism responsible for mercury production first affects the top layers of the snowpack and/or that a part of produced mercury is transported to deepest layers.

IGM concentration at 80 cm below the surface (Figure 3) exhibited a weak increase during the day. The lowest concentrations were around 0.2−0.3 ng/m^3 at the sunrise. Highest concentrations included between 0.8 and 1 ng/m^3 were measured around 6:00 p.m. At 102 cm below the surface, concentrations were included between 0.2 and 0.5 ng/m^3; however, a diurnal trend was not clearly observed. For these last two depths, IGM concentrations were always below the atmospheric signal, nevertheless the low time resolution at these depths does not allow a detailed discussion.

Finally, similar variations were observed between IGM concentrations in the first 60 cm of the pack and snow surface temperature, radiation, and solar zenith angle. These observations may suggest that mercury production is linked to photochemical reactions.

Atmospheric Mercury. During these 4 days of experiments, mean Hg^0 concentration was 1.53 ± 0.54 ng/m^3. On the first 2 days, we saw the highest ambient Hg^0 values during the night, whereas IGM concentrations were minimal (see Figure 3). Such inverse diurnal cycle for ambient Hg^0 (as compared to IGM cycle) has not been recorded before the April 8, 2002 neither afterward (*Poissant, unpublished data*). A mercury depletion event has been recorded from 6:00 p.m. on April 10 (day 3) to 12:00 a.m. on April 11. Ambient Hg^0 has been depleted down to ∼0.3 ng/m^3 concurrently with ozone concentration (not shown here).

Wind Factor. When sampling firn air, wind is always an important factor because it can increase the rate of chemical transfers inside the snowpack. Wind induces airflow (ventilation) inside the entire snowpack. Due to the heterogeneity of a pack, it is not necessary that higher wind speed will induce more ventilation (*47*). Moreover gas transport by ventilation is a complicated three-dimensional flux. Lateral or horizontal flow may also exit. In Alert 2000 experiments, Steffen et al. (*14*) interestingly mention that the largest differences between gaseous elemental mercury measured in snow interstitial air (10 cm below the surface) and at 180 cm above the surface occur when wind speed is low. They assume that enhanced emissions of mercury should occur during calm conditions and if the snowpack is a source of mercury. Winds recorded in Kuujjuarapik/Whapmagoostui (we caution that wind speed is not recorded at the same location (see experimental part) than IGM concentrations) show quite different speeds on these 4 days of experiments. Wind affects differently IGM concentrations: lower wind speed values (day 2 versus day 1) or higher wind speed (day 4 versus day 1 and 2) can enhance IGM production independently from other parameters. Thus, no clear effect can be deduced from these 4 days. Discussion about the influence of wind speed is hazardous with such a small data set.

Discussion

We can distinguish two parts in the IGM daily variations in the top layers of the snowpack. On one hand, a Hg^0 depletion (IGM concentration lower than ambient Hg^0 concentration) that could be explained by fast oxidation processes occurs within the snowpack. On the other hand, we observe a second period when elemental mercury is produced within the snowpack. The peak of production generally occurs around the maximum irradiation and the maximum of the snow surface temperature. Fast response to light suggests a process of photochemical origin. We hypothesize in the following paragraphs that diurnal variations of IGM in the first centimeters of the pack are a combination of both chemical processes.

In the deepest layers (80 and 102 cm), Hg^0 consumption may always predominate since IGM concentration is always far below ambient Hg^0 levels. In these layers, a slow transport of produced mercury from above layers may explain the weak increase of IGM concentration observed during the daytime.

Hg^0 Depletion within the Snowpack. A hypothesis of Hg^0 consumption within the snowpack by oxidation processes has been first formulated in Dommergue et al. (*23*). Briefly, IGM has been measured using the same experimental setup in Station Nord (Greenland) during twilight and low-light periods in February−March 2002. A rapid decrease of IGM concentration with depth has been observed. Additionally, this decrease was strongly correlated with a temperature increase with depth. During these experiments, outside temperature was in the range of −15 °C to −45 °C, snowpack temperature around −40 °C at 20 cm below the surface and around −14 °C at the bottom of the pack (i.e. 120 cm below the surface). Snow density was in the range 0.15−0.4 g/cm^3. As detailed in Ferrari et al. (*17*), adsorption phenomena of Hg^0 should be of minor importance. Consequently, the loss of Hg^0 in the snow mantle may be the result of fast oxidation processes involving strong oxidative agents (e.g. halogen species) (*17*).

In Figure 4, we compare data from Kuujjuarapik/Whapmagoostui at the maximum of supposed IGM oxidation and data from Greenland. Since we have postulated that IGM production was of photochemical origin (see next section), we can assume that after the sunset this mechanism is stopped or at least reduced. Then the Hg^0 consumption process is clearly preponderant since we observe a clear

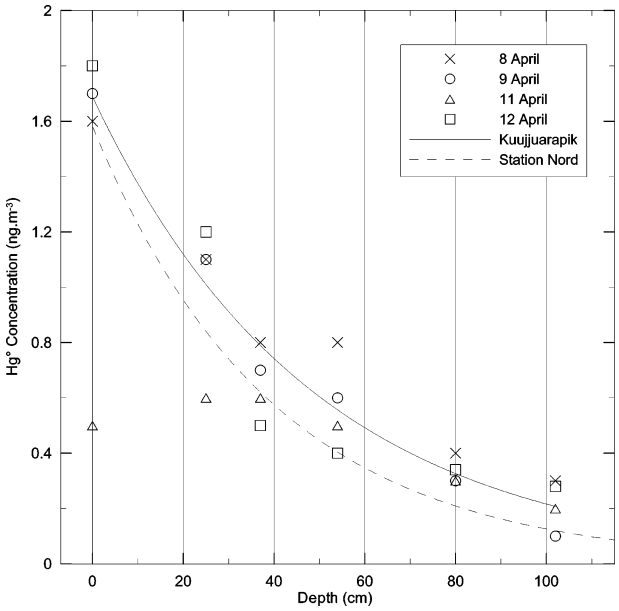


FIGURE 4. Vertical profiles of Hg^0 concentrations in snow interstitial air realized in Kuujjuarapik/Whapmagoostui on the 8th (cross), 9th (ring), 11th (triangle), and 12th (squares) of April 2002 at the sunrise. Fits with an exponential function are shown for data of Kuujjuarapik/Whapmagoostui on April 8, 9, and 12 (solid line) and for data from Station Nord, Greenland (dash line).

decrease of IGM concentration after the sunset until the next sunrise (see in Figure 3, IGM at 37 cm). Before the sunrise, production processes may no longer exist, and only oxidation processes may take place. Thus, before the sunrise and at the minimum of IGM we assume to be in a comparable state for some parameters (no light and chemical snow composition nearly the same) than in Greenland.

In Kuujjuarapik/Whapmagoostui, we realized only 4 vertical profiles on the 8th, 9th, 11th, and the 12th of April around 6 a.m. (local time). The profile of April 11 (shown with triangles) has been realized during the atmospheric mercury depletion event. Thus IGM concentrations in the first layers are significantly depleted owing to atmosphere/snow exchanges. Data from the morning of April 12 (not shown on previous figures) have been added to extend the comparison. On Figure 4, the solid line displays the exponential fit of Kuujjuarapik/Whapmagoostui data on April 8, 9, and 12. Data from the depletion event of April 11 have been excluded since they are not representative of standard conditions. The dash line shows the exponential fit of all data from Greenland extracted from Ferrari et al. (*17*). Although we caution that physical properties of snow temperature are different from one site to another, it is notable that a similar trend is visible. In Figure 4, both curves show a relatively similar pattern suggesting that our experimental system gives reliable result and that the hypothesis of Hg^0 oxidation in the snowpack may be applied to the data collected in Kuujjuarapik/Whapmagoostui. Though the potential oxidant of Hg^0 has not been identified yet, heterogeneous reactions involving active halogenated species (*49*, *50*) may lead to a continuous depletion of Hg^0 within the snowpack (*17*).

Hg^0 Production in the Snowpack. Diurnal cycles of ambient mercury have been already observed in many environments as a result of soil degassing (e.g. ref *35*) and water degassing (e.g. ref *51*). In snow, observations of a Hg^0 diurnal cycle are to our knowledge unique. The marked oscillation of our IGM measurements as well as their correlation with solar parameters suggest that a sunlight-driven mechanism leads to the emission of Hg^0 within the snowpack.

In the following part, we examine the hypothesis of physical and chemical processes that can be at the origin of the IGM diurnal cycle.

First, Hg^0 may be released by physical processes of desorption from snow grains. From many aspects we feel that elemental mercury is poorly adsorbed onto snow surfaces. The chemical properties (a nonpolar compound) as well as the physical ones, for instance the high volatility and the properties to not "condense out" at low temperature (*12*), suggest that Hg^0 will not be largely adsorbed onto snow surfaces. Recent field experiments in Greenland reveal that the fraction of Hg^0 adsorbed onto polar snow is negligible (*17*). Moreover, some laboratory experiments using a laboratory flux chamber system (*52*) filled up with different kinds of snow showed that no noticeable Hg^0 fluxes from the snow have been recorded even with a large increase of the temperature of the snow (*53*). In Kuujjuarapik/Whapmagoostui, we recorded no diurnal variation of temperature at a depth of 54 cm, whereas IGM concentration varies a lot. At 25 cm below the surface, snow temperatures were fluctuating; however, their variations were significantly delayed from those of IGM. Thus, we believe that desorption of Hg^0 from snow is not a process whereby Hg^0 is largely released from the snowpack.

Hypothesis of Photochemical Mechanisms. The character of our data and their strong response to light put forward the hypothesis of a photochemical mechanism responsible for the Hg^0 production. Such assumption is more and more recurrent in the scientific community, since the snowpack is a medium where photochemical reactions are believed to occur. Recent observations in arctic snow indicate that ozone, formaldehyde, and NO_x are either destroyed or produced through photochemical processes (*19*, *40*, *54*). The photoreduction of some Hg complexes in aqueous phase have been already demonstrated through laboratory and field experiments (*51*, *55*−*57*). Recently, experiments with snow originating from mid-latitude sites have shown that a photo-(induced)reduction of Hg(II) to volatile Hg^0 could be a process whereby some of the Hg^0 leaves the snowpack (*15*, *16*).

We measured pH and anionic species concentration in snow samples collected for this purpose especially. In Kuujjuarapik/Whapmagoostui snow during the period of experiment, the dominant specie was by far chlorine (∼1−10 ppm). Bromine content was around ∼10−100 ppb and pH around 5. For such a pH and such a high chlorine content and as inferred by thermodynamic tables, we estimate that chloromercurate(II) complexes ($HgCl_2$, $HgCl_3^-$, and $HgCl_4^{2-}$) should predominate in our snow samples. Other mercury complexes such as bromo-complexes and hydroxo-complexes certainly exist; however, according to previous calculations, their presence should be minor. We assume that (**a**) these mercury complexes are directly photodissociated to produce Hg^0 and/or (**b**) these mercury complexes are reduced by a photochemically produced compound. In both hypotheses, the solar factor is a key parameter and reactions are a function of solar intensity. Additionally, if these reactions exist, their response to light is fast (∼2 h).

(**a**) For some mercury complexes such as hydroxo-complexes, photoreduction processes are likely (*55*). Horváth and Vogler (*58*) propose an interesting mechanism of chloromercurate complexes photochemistry. The primary photoreaction of chloromercurate (II) complexes in CH_3CN like in water (*59*) is a ligand-to-metal charge-transfer type, producing Hg(I) species and $Cl^\bullet$:

$$HgCl_n^{(n-2)-} \xrightarrow{h\nu} HgCl_{n-1}^{(n-2)-} + Cl^\bullet$$

Then, in considerable excess of ligand Cl^-, a disproportionation of Hg(I) species is possible giving Hg^0 as end product:

$$HgCl_{n-1}^{(n-2)-} \rightarrow Hg^0 + HgCl_n^{(n-2)-}$$

Chloromercurate(II) complexes in CH_3CN display absorption maxima in the UV at wavelengths of ~200, 240, and 234 nm for $HgCl_2$, $HgCl_3^-$, and $HgCl_4^{2-}$, respectively (*60*). Furthermore, Strömberg et al. (*61*) report $HgCl_2$ dissociation with a wavelength around 234 nm. Theoretically, all these complexes cannot be decomposed by sunlight since only light of wavelength longer than 290 nm is available in the troposphere. However, some evidence of Hg(II) photoreduction in seawater (mainly $HgCl_2$) with additions of dissolved organic carbons has been observed (*56*). Although these photochemical mechanisms are unlikely with natural sunlight irradiation in laboratory experiments, they may occur in the environment. In a global environmental context, phenomena leading to the photoreduction of Hg(II) are not elucidated yet. Some physical and chemical parameters (e.g. presence of some organic compounds (*57*)) may play an important role in this process.

(**b**) In addition to photodissociation, Hg(II) complexes may be reduced by photochemically produced compounds. Several chemical pathways of Hg(II) reduction could be possible involving some organic free radicals and solar radiation (*62*). Our experiments do not allow us to precisely identify a reductant of Hg(II). Nonetheless, we examine reactions with a potential reductant, hydroperoxy radicals ($HO_2^\bullet$), because they are known to rapidly reduce Hg(II) complexes independently of their speciation (*63*). Hydroperoxy free radicals can be produced in gaseous phase via the photolysis of various compounds (e.g. HCHO, HONO, H_2O_2, O_3). The major source of $HO_2^\bullet$ is assumed to be formaldehyde (HCHO) both in the troposphere (*64*) and in the snowpack interstitial air (*19*). The photolysis occurs for UV wavelengths (λ < 370 nm) close to the visible light (*64*). Consequently, we can propose a hypothetical mechanism for a photochemically induced reduction of Hg(II) complexes within the snowpack, as follows: $HO_2^\bullet$ production (we assume that HCHO is the main $HO_2^\bullet$ precursor) in the interstitial air:

$$HCHO \xrightarrow{h\nu} H + HCO \quad (1)$$

$$HCO + O_2 \rightarrow HO_2 + CO \quad (2)$$

Hg(II) reduction occurring probably at the interface between the snow grain and the firn air:

$$Hg(II) + HO_2 \rightarrow Hg^0 + \text{products} \quad (3)$$

In aqueous phase, reaction 3 gives a half-life of Hg(II) (assuming $[HO_2^\bullet] \sim 10^{-8}$ M) around 1.5 h (*63*). In gas phase, we are not aware of kinetics data concerning this reaction. Anyway, it is not clear where this reaction takes place. It could occur onto ice surfaces within the disordered layers existing on snow crystals, known as quasi-liquid layers, (e.g. ref *65*) that can accelerate chemical and photochemical processes (*66*).

Energy Available for Photochemical Processes in the Snowpack. Both processes mentioned above require an energy exceeding the bond dissociation energy of Hg(II) complexes or hydroperoxy radicals precursors. Near ultraviolet light is thus necessary for these reactions. In a snowpack, light interacts greatly with snow grains. Whereas infrared light is mostly absorbed by the snow, visible and UV light are scattered leading to a better penetration of these wavelengths in snow. UV radiation is greatly attenuated in the top cm of the snowpack (*67*). But the penetration of UV radiation depends on many factors such as grain size and shape, liquid water content of snow, presence of impurities, or solar zenith angle (*38*). Therefore optical properties of snow vary significantly from site to site. As explained by King and Simpson (*67*), most of the photochemical conversion may occur in the top 10 cm of the snowpack, then advective and diffusive mechanisms of transport should modify a chemical profile deeper within the snowpack. At the beginning of April, the snowpack in Kuujjuarapik/Whapmagoostui was considerably aged and about to melt (it actually started to melt on April 12). Thus, we expect it to contain larger grains than those reported in the King and Simpson's study or in similar studies and to contain a higher liquid water content. The resulting effect of each parameter or a combination of both would be an enhanced penetration of light (*68*, *69*) that will expand the photochemically active layer of the snowpack in Kuujjuarapik/Whapmagoostui.

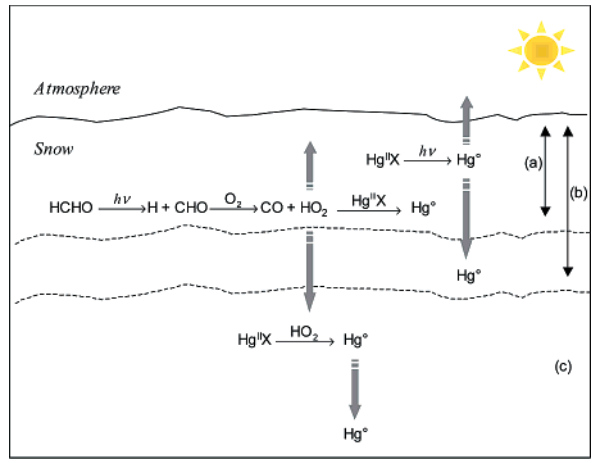


FIGURE 5. Conceptual diagram of hypothetical Hg^0 production in a sunlight-irradiated snowpack at Kuujjuarapik/Whapmagoostui, Québec, Canada. Large arrows represent transport (diffusion and ventilation) of chemical species within the snowpack. The layer named (a) is the photochemically active snow layer for a possible photodissociation of mercury complexes. The (b) layer is the photochemical layer where hydroperoxy (HO_2) radical production occurs. Layer (c) is a nonactive layer for photochemistry.

Hypothetical Mechanisms for Hg^0 Production within a Sunlight-Irradiated Snowpack. As illustrated in Figure 5, we assume that our day-time observations of IGM are the results of photochemical processes affecting Hg(II) complexes combined with transport of chemical species. Mercury complexes may be photodissociated in the top centimeters of the snowpack (in the photochemically active layers for the photodissociation of Hg(II) complexes) releasing Hg^0 in the atmosphere and in deepest layers thanks to diffusion, natural and forced ventilation in the snowpack. Additionally, the photolysis of HCHO may produce HO_2 radicals on a larger extent (the photochemically active layer for HCHO photolysis is expected to be larger owing to the longer wavelength required for this reaction) that may reduce available Hg(II) species. This reduction may be possible deeper in the snowpack with the transport of some Hg(II) reductants. At the bottom of the snowpack, since energy required by photochemical reactions is no more available and because HO_2 radicals have probably all reacted, the weak IGM variation is probably due to transport (diffusion and ventilation).

The Mercury Cycle in Snow and Its Environmental Implications. This study gives lines of evidence that the cryosphere is undoubtedly a major component in the mercury cycle in the environment. We propose chemical mechanisms to explain the observed diurnal cycle of IGM in the snowpack

of Kuujjuarapik/Whapmagoostui (Figure 5). A competition between efficient photoreduction and photoinitiated reduction of Hg(II) complexes during daylight hours combined with Hg^0 oxidation processes may explain the IGM diurnal variations. However, these postulations require additional experiments on snow chemistry (presence of species likely to react with mercury (halogens species, radicals)) and investigations on Hg photoreactivity in snow.

Although there are some pulses of Hg^0 production over short periods, Hg^0 up-take by the snowpack is the main process in the diurnal cycle of IGM. For instance, at 25 cm below the surface and for the first 72 h, Hg^0 production occurs for only ~22 h. At mid-latitude sites, Hg^0 up-take should predominate all over the year and till the snowmelt. Then, part of Hg may be released into the atmosphere, and the other part may be introduced in snowmelt water (*70*). Therefore, at this latitude, the snowpack may act as a sink since the snowpack may remove large quantities of mercury from the atmospheric reservoir and release it in other compartments of the biosphere. At highest latitudes, the Hg^0 uptake should be limited to dark periods or twilight periods (*17*), then Hg^0 should be continuously produced in the snowpack (*14*) till the snow melts (*12*). Then, to assess a balance of Hg in high-arctic regions is not obvious, since the production process should play an important and non-quantified role in releasing mercury from the snowpack during light periods.

Acknowledgments

This research was funded by the French polar institute I.P.E.V. [Institut Paul-Emile Victor, program CHIMERPOL 399 (IGM sampling instrument and its development)], the Consulat Général de France au Québec et le service de coopération scientifique et technique (Attaché scientifique M. Péguy), the A.D.E.M.E. (Agence de l'environnement et de la maîtrise de l'énergie, program 0162020), and the CNRS [Centre National de la Recherche Scientifique]. We would like to thank the Centre d'Étude Nordique de l'Université Laval (Québec, Canada) with special attention to Claude Tremblay and Chantal, Gaëlle Guéhenneux, and Nazafarin Lahoutifard for field assistance. Finally, we gratefully acknowledge Mr. Anthony Ittoshat (mayor), the municipal council, and the inhabitants of Kuujjuarapik and Chief David Masty, the Council of the Cree Nation and the inhabitants of Whapmagoostui for their hospitality.

Literature Cited

(1) Wheatley, B.; Paradis, S. *Water, Air, Soil Pollut.* **1995**, *80*, 3−11.
(2) Girard, M.; Dumont, C. *Water, Air, Soil Pollut.* **1995**, *80*, 13−19.
(3) Slemr, F.; Schuster, G.; Seiler, W. *J. Atmos. Chem.* **1985**, *3*, 407−434.
(4) Poissant, L.; Beauvais, C.; Pilote, M. *Environ. Sci. Technol.* **2002**.
(5) Schroeder, W. H.; Anlauf, K. G.; Barrie, L. A.; Lu, J. Y.; Steffen, A.; Schneeberger, D. R.; Berg, T. *Nature* **1998**, *394*, 331−332.
(6) Lindberg, S. E.; Brooks, S.; Lin, C.-J.; Scott, K.; Meyers, T.; Chambers, L.; Landis, M.; Stevens, R. *Water, Air, Soil Pollut.: Focus* **2001**, *1*, 295−302.
(7) Berg, T.; Sekkeseter, S.; Steinnes, E.; Valdal, A.; Wibetoe, G. Presented at the 6th International Conference on Mercury as a Global Pollutant, Minamata, Japan, 2001.
(8) Skov, H.; Goodsite, M. E.; Christensen, J.; Geernaert, G.; Heidam, N. Z.; Jensen, B.; Wåhlin, P.; Feilberg, A. Presented at the Arctic Atmospheric Mercury Research Workshop, Toronto, Canada, 2002.
(9) Poissant, L.; Dommergue, A.; Ferrari, C. P. In *From the Impact of Human Activities on our Climate and Environment to the Mysteries of Titan. ERCA − Volume 5*; Boutron, C. F., Ed.; EDP Sciences: 2002; Vol. 12 (Pr10), pp 143−160.
(10) Ebinghaus, R.; Kock, H. H.; Temme, C.; Einax, J. W.; Löwe, A. G.; Richter, A.; Burrows, J. P.; Schroeder, W. H. *Environ. Sci. Technol.* **2002**, *36*, 1238−1244.
(11) Lu, J. Y.; Schroeder, W. H.; Barrie, L. A.; Steffen, A.; Welch, H. E.; Martin, K.; Lockhart, L.; Hunt, R. V.; Boila, G.; Richter, A. *Geophys. Res. Lett.* **2001**, *28*, 3219−3222.
(12) Lindberg, S. E.; Brooks, S.; Lin, C.-J.; Scott, K. J.; Landis, M. S.; Stevens, R. K.; Goodsite, M.; Richter, A. *Environ. Sci. Technol.* **2002**, *36*, 1245−1256.
(13) Lockhart, W. L.; Wilkinson, P.; Billeck, B. N.; Danell, R. A.; Hunt, R. V.; Brunskill, G. J.; Delaronde, J.; St. Louis, V. *Biogeochem.* **1998**, *40*, 163−173.
(14) Steffen, A.; Schroeder, W. H.; Bottenheim, J.; Narayana, J.; Fuentes, J. D. *Atmos. Environ.* **2002**, *36*, 2653−2661.
(15) Lalonde, J. D.; Poulain, A. J.; Amyot, M. *Environ. Sci. Technol.* **2002**, *36*, 174−178.
(16) Ferrari, C. P.; Dommergue, A.; Veysseyre, A.; Planchon, F. A. M.; Boutron, C. F. *Sci. Total Environ.* **2002**, *287*, 61−69.
(17) Ferrari, C. P.; Dommergue, A.; Boutron, C. F. *J. Geophys. Res.* **2003**, submitted for publication.
(18) Albert, M. R.; Grannas, A. M.; Bottenheim, J.; Shepson, P. B.; Perron Jr., F. E. *Atmos. Environ.* **2002**, *36*, 2779−2787.
(19) Sumner, A. L.; Shepson, P. B. *Nature* **1999**, *398*, 230−233.
(20) Swanson, A. L.; Blake, N. J.; Dibb, J. E.; Albert, M. R.; Blake, D. R.; Rowland, F. S. *Atmos. Environ.* **2002**, *36*, 2671−2682.
(21) Robinson, D. A.; Dewey, K. F.; Heim, J., R. R. *Bull. Am. Meteor. Soc.* **1993**, *74*, 1689−1696.
(22) Guéhenneux, G.; Baussand, P.; Ferrari, C. P.; Dommergue, A. *Sci. Total Environ.* **2002**, in review.
(23) Dommergue, A.; Ferrari, C. P.; Boutron, C. F. *Anal. Bioanal. Chem.* **2003**, *375*, 106−111.
(24) Sheu, G. R.; Mason, R. P. *Environ. Sci. Technol.* **2001**, *35*, 1209−1216.
(25) Landis, M. S.; Stevens, R. K.; Schaedlich, F.; Prestbo, E. M. *Environ. Sci. Technol.* **2002**, *36*, 3000−3009.
(26) Temme, C.; Einax, J. W.; Ebinghaus, R.; Schroeder, W. H. *Environ. Sci. Technol.* **2003**, *37*, 22−31.
(27) Canadian Atmospheric Mercury Network (CAMNET) In *Audit report October to December 1999*; MSC-Downsview, Environment Canada, 2000.
(28) Urba, A.; Kvietkus, K.; Sakalys, J.; Xiao, Z.; Lindqvist, O. *Water, Air, Soil Pollut.* **1995**, *80*, 1305−1309.
(29) Munthe, J.; Wängberg, I.; Pirrone, N.; Iverfeldt, A.; Ferrara, R.; Ebinghaus, R.; Feng, X.; Garfeldt, K.; Keeler, G.; Lanzillotta, E.; Lindberg, S. E.; Lu, J. Y.; Mamane, Y.; Prestbo, E.; Schmolke, S. R.; Schroeder, W. H.; Sommar, J.; Sprovieri, F.; Stevens, R. K.; Stratton, W. J.; Tuncel, G.; Urba, A. *Atmos. Environ.* **2001**, *35*, 3007−3017.
(30) Urba, A.; Kvietkus, K.; Marks, R. *Sci. Total Environ.* **2000**, *259*, 203−210.
(31) Dommergue, A.; Ferrari, C. P.; Planchon, F.; Boutron, C. F. *Sci. Total Environ.* **2002**, *297*, 203−213.
(32) Ricard, V.; Jaffrezo, J.-L.; Kerminen, V.-M.; Hillamo, R. E.; Sillanpaa, M.; Ruellan, S.; Liousse, C.; Cachier, H. *J. Geophys. Res.* **2002**, *107*, 10.1029/2001JD000952.
(33) Gustin, M. S.; Lindberg, S.; Marsik, F.; Casimir, A.; Ebinghaus, R.; Edwards, G.; Hubble-Fitzgerald, C.; Kemp, R.; Kock, H.; Leonard, T.; London, J.; Majewski, M.; Owens, J.; Pilote, M.; Poissant, L.; Rasmussen, P.; Schaedlich, F.; Schneeberger, D.; Schroeder, W.; Sommar, J.; Turner, R.; Vette, A.; Wallschlaeger, D.; Xiao, Z.; Zhang, H. *J. Geophys. Res.* **1999**, *104*.
(34) Zhang, H.; Lindberg, S. E. *J. Geophys. Res.* **1999**, *104*, 21889−21896.
(35) Poissant, L.; Casimir, A. *Atmos. Environ.* **1998**, *32*, 883−893.
(36) Carpi, A.; Lindberg, S. E. *Environ. Sci. Technol.* **1997**, *31*, 2085−2091.
(37) Wallschlager, D.; Turner, R. R.; London, J.; Ebinghaus, R.; Kock, H. H.; Sommar, J.; Xiao, Z. *J. Geophys. Res.* **1999**, *104*, 21859−21871.
(38) Warren, S. G. *Rev. Geophys. Space Phys.* **1982**, *20*, 67−89.
(39) Schroeder, W. H.; Beauchamp, S.; Edwards, G.; Poissant, L.; Rasmussen, P. In *Estimation of mercury emissions from natural sources/processes in Canada;* Toxic Substance Research Initiative, TRSI project #105 final report, Canada, 2002.
(40) Peterson, M. C.; Honrath, R. E. *Geophys. Res. Lett.* **2001**, *28*, 511−514.
(41) Honrath, R. E.; Peterson, M. C.; Guo, S.; Dibb, J. E.; Shepson, P. B.; Campbell, B. *Geophys. Res. Lett.* **1999**, *26*, 695−698.
(42) Bales, R. C.; Losleben, M. V.; McConnell, J. R.; Fuhrer, K.; Neftet, A. *Geophys. Res. Lett.* **1995**, *22*, 1261−1264.
(43) Dominé, F.; Shepson, P. B. *Science* **2002**, *297*, 1506−1510.
(44) Albert, M. R.; Shultz, E. F. *Atmos. Environ.* **2002**, *36*, 2789−2797.
(45) Colbeck, S. C. *J. Glaciol.* **1989**, *35*, 209−213.
(46) Albert, M. R. *Ann. Glaciol.* **1993**, *18*, 161−165.
(47) Albert, M. R. *Ann. Glaciol.* **1996**, *23*, 138−143.

(48) Schwander, J. In *Chemical exchange between the atmosphere and polar snow*; Wolff, E. W., Bales, R. C., Eds.; Springer: Berlin, Heidelberg, New York, 1996; Vol. 43, pp 527−540.
(49) Fan, S. M.; Jacob, D. J. *Nature* **1992**, *359*, 522−524.
(50) Oum, K. W.; Lakin, M. J.; Finlayson-Pitts, B. J. *Geophys. Res. Lett.* **1998**, *25*, 3929−3926.
(51) Amyot, M.; Mierle, G.; Lean, D. R. S.; McQueen, D. J. *Environ. Sci. Technol.* **1994**, *28*, 2366−2371.
(52) Bahlmann, E.; Ebinghaus, R. In Proceedings of the XIIth International Conference on Heavy Metals in the Environment, Grenoble, France, J. Phys. IV 2003, 99−102.
(53) Bahlmann, personal communication.
(54) Honrath, R. E.; Peterson, M. C.; Dziobak, M. P.; Dibb, J. E.; Arsenault, M. A.; Green, S. A. *Geophys. Res. Lett.* **2000**, *27*, 2237−2240.
(55) Xiao, Z. F.; Strömberg, D.; Lindqvist, O. *Water, Air, Soil Pollut.* **1995**, *80*, 789−798.
(56) Costa, M.; Liss, P. *Sci. Total Environ.* **2000**, *261*, 125−135.
(57) Zhang, H.; Lindberg, S. E. *Environ. Sci. Technol.* **2001**, *35*, 928−935.
(58) Horváth, O.; Vogler, A. *Inorg. Chem.* **1993**, *32*, 5485−5489.
(59) Langmuir, M. E.; Hayon, E. *J. Phys. Chem.* **1967**, *71*, 3808−3814.
(60) Kunkely, H.; Horváth, O.; Vogler, A. *Coord. Chem. Rev.* **1997**, *159*, 85−93.
(61) Strömberg, D.; Strömberg, A.; Wahlgren, U. *Water, Air, Soil Pollut.* **1991**, *56*, 681−695.
(62) Zhang, H.; Lindberg, S. E. *J. Geophys. Res.* **1999**, *104*, 21889−21896.
(63) Lin, C.-J.; Pehkonen, S. O. *Atmos. Environ.* **1999**, *33*, 2067−2079.
(64) Finlayson-Pitts, B. J.; Pitts, J., J. N. *Chemistry of the Upper and Lower Atmosphere*; Academic Press: San Diego, CA, 2000.
(65) Döppenschmidt, A.; Butt, H.-J. *Langmuir* **2000**, *16*, 6709−6714.
(66) Takenaka, N.; Ueda, A.; Maeda, Y. *Nature* **1992**, *358*, 736−738.
(67) King, M. D.; Simpson, W. R. *J. Geophys. Res.* **2001**, *106*, 12499−12507.
(68) Grenfell, T. C.; Maykut, G. A. *J. Glaciol.* **1977**, *18*, 445−463.
(69) Wiscombe, W. J.; Warren, S. G. *J. Atmos. Sci.* **1980**, *37*, 2712−2733.
(70) Dommergue, A.; Ferrari, C. P.; Gauchard, P.-A.; Boutron, C. F.; Poissant, L.; Pilote, M.; Jitaru, P.; Adams, F. *Geophys. Res. Lett.* **2003**, in press.

Received for review October 16, 2002. Revised manuscript received May 5, 2003. Accepted May 13, 2003.

ES026242B

V.4 Conclusions

Ces expériences montrent indiscutablement que le manteau neigeux est le siège d'une réactivité importante du mercure. Tout comme au Groenland, le mercure gazeux réagit bien au sein d'un manteau neigeux printanier. Les conditions environnementales (irradiation et caractéristiques de la neige) induisent cependant des réponses différentes. A Kuujjuarapik/Whapmagoostui, la neige se comporter en effet comme une source quotidienne de mercure élémentaire. Le mécanisme de production est intimement lié aux variations de l'intensité du rayonnement solaire, ce qui nous conduit à envisager l'existence de réactions photochimiques à l'origine de ces phénomènes. Nous supposons que les complexes de mercure divalent présents dans la neige sont photodissociés et/ou réduits par un composé produit par une réaction photochimique. Ces réactions émettent dans les couches de surface du mercure élémentaire qui sera ensuite dispersé en profondeur et vers l'atmosphère. Cependant, la réaction de photodissociation seule est peu probable. Une réduction photo-initiée additionnelle, impliquant un réducteur puissant du mercure comme $HO_2^{\cdot}$ existe très certainement.

Ces cycles de production-consommation de mercure observés dans ce manteau neigeux au printemps soulèvent de nouvelles questions sur leurs implications sur le cycle global du mercure. En effet, dans l'hypothèse d'une production accrue ou continue de mercure élémentaire par un manteau neigeux, quelles vont être les conséquences sur les réservoirs de mercure de l'atmosphère et de la neige ? En d'autres termes, pourrons-nous d'une part observer des flux importants de mercure vers l'atmosphère et des changements significatifs des niveaux atmosphériques de mercure ? D'autre part, est-ce que le contenu en mercure dans la neige va s'en trouver modifié ? Finalement, la conséquence ultime de la dynamique du mercure dans un manteau neigeux se pose à l'aube de sa fonte : quel est le devenir du mercure présent dans la neige saisonnière ? Est-il principalement réémis vers l'atmosphère par des réactions de photoréduction ou bien est-il transféré vers les écosystèmes par le biais des eaux de fonte ? Nous essaierons de répondre à ces questions dans le chapitre suivant.

Chapitre VI Devenir du mercure présent dans un manteau neigeux pendant des épisodes de fonte. Etude des transferts vers l'atmosphère et les eaux de fonte à Kuujjuarapik/Whapmagoostui (Canada).

VI.1 Introduction

Nous avons précédemment montré l'existence d'une réactivité chimique à l'origine de cycles de consommation et de production de mercure dans un manteau neigeux. Afin de compléter ces études, il nous paraissait primordial de quantifier l'impact de ces cycles sur le réservoir de mercure présent dans la neige et sur le réservoir atmosphérique. Et pour finaliser les études de terrain sur des manteaux neigeux saisonniers, il nous fallait également poursuivre ce travail jusqu'au début de leur fonte annuelle. C'était une manière de boucler, en quelque sorte, le cycle du mercure depuis sa réactivité dans un manteau neigeux faiblement éclairé après la nuit polaire (à Station Nord, au Groenland), en passant par sa dynamique lors de l'irradiation plus forte de la neige au printemps (dans les Alpes et à Kuujjuarapik/Whapmagoostui), jusqu'à sa réactivité et son transfert vers les autres réservoirs à la fonte des neiges. Ce dernier point est également essentiel dans les régions polaires, et c'est le cas de Kuujjuarapik (Poissant et Pilote, 2001), où l'on observe des « Mercury Depletion Events » (MDE). Nous savons qu'en raison des MDE des quantités importantes de mercure déposées sur les surfaces de neige viennent accroître les concentrations en mercure dans ce réservoir. Au moment de la fonte, le devenir de ce polluant est une question environnementale critique puisqu'il peut être transféré par le biais des eaux de fonte vers les écosystèmes.

Par conséquent, nous proposons dans l'article suivant une étude réalisée au début de la fonte des neiges à Kuujjuarapik/Whapmagoostui (Canada). Cette étude porte plus particulièrement sur les processus de transfert des espèces de mercure entre la neige et l'atmosphère et leur impact sur les réservoirs atmosphériques et sur le manteau neigeux.

VI.2 Présentation de l'article 6

L'article suivant propose une étude de la spéciation du mercure (inorganique, organique et élémentaire gazeux) au sein d'un manteau neigeux avant et au début de sa fonte. Ce travail se situe dans la continuité de l'article précédent et s'appuie sur des mesures de mercure gazeux effectuées dans l'air du manteau neigeux ainsi que sur des mesures de mercure ionique (organique et inorganique) dans des échantillons de neige.

Cette étude s'est déroulée en avril 2002 à Kuujjuarapik/Whapmagoostui (55°N, Canada) sur les bords de la Baie d'Hudson. Les caractéristiques de ce site sont présentées en détail dans l'article 5. Après les expériences décrites dans l'article 5 précédent, nous avons poursuivi du 11 au 13 avril 2002 les mesures de mercure gazeux dans l'air interstitiel du manteau neigeux à différentes profondeurs (25, 37, 54, 80 et 102 cm sous la surface) et les mesures de mercure gazeux atmosphérique (Tekran 2537A). De plus, du 6 au 14 avril 2002 nous avons prélevé des échantillons de neige de surface deux fois par jour, le matin vers 8h00 et le soir vers 20h00 (heures locales),. Nous avons également collecté des échantillons de neige dans des puits à des profondeurs de 20 cm, 40 cm et 60 cm environ. Le premier puits a été creusé avant la fonte des neiges le 6 avril 2002 et le second le 14 avril 2002, c'est-à-dire deux jours après le début de la fonte. Enfin, nous avons tenté de prélever un échantillon d'eau de fonte du manteau neigeux en y insérant un lysimétre en téflon. Nous avons mesuré les concentrations en mercure total (Hg_T) dans les échantillons de surface par une méthode de bullage et préconcentration sur piège en or avec détection par fluorescence atomique vapeur froide. Cette méthode est décrite en détail dans la partie III.2.2.b (p.67). Nous avons également mesuré le mercure inorganique Hg^{2+} et le méthylmercure par MCGC-ICP-TOFMS (méthode explicitée au paragraphe III.2.2.b) dans les échantillons des puits et dans l'eau de fonte.

Le 12 avril 2002, la fonte du manteau neigeux débute, comme le montrent les valeurs des températures atteignant rapidement 0°C à toutes les profondeurs (figure 1b, article 6). Ce jour-là, les concentrations en Hg° mesurées à toutes les profondeurs dans l'air du manteau neigeux atteignent des valeurs 4 à 6 fois supérieures à celles enregistrées les jours précédents. Des concentrations proches de 20 ng/m^3 sont même enregistrées à 40 cm de profondeur (figure 1d, article 6). Ces fortes concentrations ainsi que les changements radicaux observés dans les vitesses de production de Hg° indiquent que le début de la fonte du manteau neigeux est à l'origine d'une libération massive de mercure dans le manteau neigeux. Une expulsion

brutale du mercure élémentaire contenu dans les volumes des grains est envisageable, même si elle est peu probable en raison de la faible incorporation supposée de Hg° dans la glace. Nous pensons en revanche, qu'il s'agirait plutôt d'une libération de la neige des espèces ioniques du mercure au début de la fonte. Ce phénomène, observé pour de nombreuses espèces ioniques, est connu sous le nom de « ionic pulse » (Bales *et al.*, 1993 ; Harrington et Bales, 1998). Ces apports soudains de composés ioniques de mercure et de réactifs permettraient une production plus intense de mercure élémentaire par les processus de réduction et de photoréduction exposés dans l'article 5. La production importante de Hg° dans la neige au moment de la fonte nous amène à examiner son influence et ses conséquences sur les réservoirs de mercure de la neige et de l'atmosphère.

Lors du premier jour de fonte, les mesures de mercure divalent montrent que 70 à 90% du mercure a disparu de la neige de surface. En effet, nous avons mesuré des concentrations en Hg^{2+} de 17,2 ng/l le matin alors qu'elles n'étaient plus que de 2,3 ng/l le soir (figure 2, article 6). De même, entre le 6 avril (avant la fonte) et le 14 avril (après la fonte), 50-70% du mercure divalent disparaît des premiers 40 cm du manteau neigeux. Dans ces couches de neige, les concentrations en Hg^{2+} passent de 13-15 ng/l à 1,5-4,0 ng/l. Elles restent cependant constantes et voisines de 4 ng/l à 60 cm de profondeur entre les deux échantillonnages (*cf.* figure 2, article 6).

Cette perte de mercure dans la neige ne s'explique pourtant pas par la production de Hg° dans l'air du manteau. En effet, nous avons calculé les flux d'émissions en Hg° en utilisant les gradients de concentrations en mercure gazeux dans l'air de la neige et la constante de diffusivité moléculaire de Hg° dans la neige. Ces flux étaient au maximum (c'est-à-dire le jour de fonte) de l'ordre de 1,5-2,5 ng/m^2/h. Ces valeurs donnent une indication inférieure des flux réels puisque nous ne prenons pas en compte la ventilation du manteau neigeux. Cependant, en utilisant ces valeurs et les mesures directes effectuées par une chambre à flux dynamique (Poissant et Casimir, 1998), nous estimons que la perte de mercure vers l'atmosphère est responsable d'un déficit maximum de seulement 13% en mercure ionique dans la neige. Les flux calculés montrent donc que l'impact sur les niveaux atmosphériques sera réduit.

D'après nos mesures et les estimations réalisées, plus de 85% du mercure présent dans la neige sera transféré vers les eaux de fonte, puis vers les sols et les milieux aquatiques. Le prélèvement de l'eau de fonte ne peut pourtant pas confirmer cette affirmation, car la technique s'est avérée en fait peu adaptée. Nous avons collecté un volume d'eau trop faible et

peu représentatif des conditions réelles de fonte, et nous avons certainement manqué la fraction première de l'eau de fonte. Cependant, la concentration mesurée en mercure total (12 ng/l) est largement supérieure à celles mesurées dans la rivière Grande Baleine située à proximité du site au printemps (environ 1 ng/l, Poissant, communication personnelle).

Le début de la fonte des neiges introduit donc de grandes quantités de mercure dans les écosystèmes par le biais des eaux de fonte. D'après les estimations faites à partir des puits de neige, une surface grande comme la Baie d'Hudson (équivalente à la surface de la France) émettrait entre 400 et 700 kg de mercure vers les eaux de fonte en 8 jours. Cet apport de mercure sera bien plus important lorsque le manteau neigeux fond entièrement et dans les régions où les neiges sont fortement enrichies en mercure par les « Mercury Depletion events ».

VI.3 Article 6 : The fate of mercury species in a sub-arctic snowpack during snowmelt

The fate of mercury species in a sub-arctic snowpack during snowmelt

Aurélien Dommergue, Christophe P. Ferrari,[1] Pierre-Alexis Gauchard, and Claude F. Boutron[2]
CNRS-Laboratoire de Glaciologie et Géophysique de l'Environnement, Grenoble, France

Laurier Poissant and Martin Pilote
Environment Canada, Quebec Region, Montréal, Canada

Petru Jitaru and Freddy C. Adams
Micro-and Trace Analysis Center, Univ. of Antwerp, Antwerpen, Belgium

Received 12 March 2003; revised 1 May 2003; accepted 15 May 2003; published 20 June 2003.

[1] An extensive mercury study was conducted in April 2002 prior to and during the annual melting of a snowpack in a sub-arctic site along the Hudson Bay (Canada). Gas-phase measurements show that the snowmelt coincides with an elemental mercury (Hg°) pulse in the snowpack air far above ambient levels. Additional measurements of inorganic mercury (Hg^{2+}) and methylmercury ($MeHg^{+}$) in snow pits, in surface snow and in a meltwater sample clearly reveal that most of Hg is removed from the snow during the first days of snowmelt. We estimate that gas-phase exchanges contribute poorly to remove Hg from the snowpack; consequently during a snowmelt day more than 90% of Hg present in the snow surface is likely released with the meltwater. In arctic areas, where Hg accumulates at an accelerated rate in the snow surfaces [*Lu et al.*, 2001] during mercury depletion events (MDE), the discharge of this toxic and bio-accumulating pollutant in water systems could be a threat to ecosystems and local indigenous populations. *INDEX TERMS:* 0330 Atmospheric Composition and Structure: Geochemical cycles; 0322 Atmospheric Composition and Structure: Constituent sources and sinks; 1863 Hydrology: Snow and ice (1827); 1065 Geochemistry: Trace elements (3670). **Citation:** Dommergue, A., C. P. Ferrari, P.-A. Gauchard, C. F. Boutron, L. Poissant, M. Pilote, P. Jitaru, and F. Adams, The fate of mercury species in a sub-arctic snowpack during snowmelt, *Geophys. Res. Lett.*, *30*(12), 1621, doi:10.1029/2003GL017308, 2003.

1. Introduction

[2] Contamination of arctic ecosystems is one of the central questions dealing with Mercury Depletion Events (MDE). Annually, elemental mercury (Hg°) is depleted in the atmosphere of polar and sub-polar regions during springtime [*Schroeder et al.*, 1998]. Hg° is rapidly oxidized to reactive divalent species and is subsequently deposited onto snow surfaces in a bioavailable form. Environmental implications of MDE are broad since large amounts of Hg could enter the arctic ecosystem via snowmelt water. Fish and marine mammals and consequently indigenous populations living of marine and freshwater resources could be exposed to this bioaccumulating and toxic compound.

[3] It has been suggested recently that Hg is chemically active in the snowpack and could be released into the atmosphere via a sunlight–induced mechanism [*Lalonde et al.*, 2002]. During snowmelt, it is not clear whether mercury is incorporated in meltwater or reemitted to the atmosphere. Therefore, we investigated the fate of mercury species in a sub-arctic snowpack at the onset of annual snowmelt.

2. Experimental

[4] The studies were performed at Kuujjuarapik/Whapmagoostui (55°17'N, 77°46'W) on the east shore of the Hudson Bay (Canada) in April 2002. The Gaseous Mercury in interstitial Air in Snow (GAMAS) coupled with a Gardis-3 Hg analyzer is a new device for sampling and analysis of Hg° in the air of snowpacks [*Dommergue et al.*, 2003a]. It was applied to continuously monitor temperatures and Hg° in the air of a 1.02-m thick snowpack at depths of 0.25, 0.37, 0.54, 0.80 and 1.02 m successively. Five liters (STP) of air and a 1 l min^{-1} flow rate were used allowing a detection limit of about 0.04 ng m^{-3}. Uncertainty (1σ) among replicates taken from the same depths was around 15%. Atmospheric Hg° was measured at 2 m height with a Tekran 2537A analyzer operating with a 15–min sampling interval and a flow rate of 1.5 l min^{-1}.

[5] Duplicate samples of surface snow were collected daily at 8 AM and 8 PM in 1 l Teflon bottles. On the nights of April 7 and 14, samples were collected in two snow pits in 1 l LDPE bottles for depths of approximately 0.20, 0.40 and 0.60 m (±5 cm). For both sampling methods, acid-cleaned materials were used and gloves and full clean room clothing were worn. Samples were packed inside sealed polyethylene bags and were kept frozen in the dark until melted before analysis. An attempt was made to collect meltwater using an acid-cleaned 0.40 m × 0.40 m Teflon pan, inserted horizontally at a depth of 10 cm. The outflow was carried in a Teflon tube by gravity to a 1 l LDPE bottle.

[6] Total Hg (Hg_T) in surface snow was measured at Environment Canada (Montréal, Canada) using preconcentration by amalgamation of Hg° on a gold trap followed by its detection using atomic fluorescence. The sample was

[1]Polytech' Grenoble, Grenoble, France.
[2]UFR de Mécanique et de Physique, Univ. J. Fourier (I. U. F.), Grenoble, France.

Copyright 2003 by the American Geophysical Union.
0094-8276/03/2003GL017308$05.00

prepared by dissociating Hg complexes using BrCl and reducing Hg(II) to Hg° using $SnCl_2$. A detection limit of 54 pg l^{-1} (3 times the standard deviation) was achieved.

[7] Inorganic (Hg^{2+}) and methylmercury ($MeHg^+$) in pit samples and in the meltwater were measured at the Micro and Trace Analysis Center (Antwerpen, Belgium) by multi-capillary gas chromatography (MCGC) with inductively coupled plasma time-of-flight mass spectrometry (ICP-TOFMS). A purge-and-trap injection (PTI) system was used for the in situ derivatization, extraction and injection. Propylmercury was used as internal standard. Detection limits of 16 fg g^{-1} (as Hg) and 256 fg g^{-1} were obtained for $MeHg^+$ and Hg^{2+} respectively. The analytical precision (RSD) for ten successive injections of a standard mixture containing 10 pg $MeHg^+$ and Hg^{2+} was 1.2% for $MeHg^+$ and 4.1% for Hg^{2+} [*Jitaru et al.*, 2003].

3. Results

[8] Figures 1a, 1b, and 1c show net global radiation and temperatures inside the snowpack on April 11–13, 2002. Sunrise occurred at 6:30 AM (local time) and sunset at 8 PM with a maximum irradiation at about 3 PM. On April 11 and the three previous days (not shown here, see [*Dommergue et al.*, 2003b]) snowpack temperatures were below 0°C without any diurnal pattern except at the 0. 25 m depth. On April 12, melting occurred in the entire snowpack. Between 1 and 3 PM, temperatures in the first 60 cm rapidly reached 0°C. The temperature measured at the bottom of the pack (1.02 m) reached 0°C around 6 PM. The temperature at 0.80 m remained unchanged, but started to increase the following day and reached 0°C on April 14 (not shown). Because we recorded temperature using a small probe, an isolated hard layer of snow (e.g., a refrozen meltlayer) could have temporally insulated the probe from the surroundings layers of melting snow. All temperatures (except for depth 0.80 m) were at 0°C on April 13.

[9] Gas-phase Hg° measurements are shown in Figures 1d and 1e. Prior to the melting (on April 11 and previous days), Hg° production was occurring in the first layers of the snowpack as evidenced by Hg° concentrations above ambient levels. These measurements exhibited a well-marked diurnal cycle following variations in solar radiations. Given that Hg° desorption is negligible and soil emissions of Hg were insignificant in our field conditions, photoreduction and/or reduction of Hg(II) complexes by unidentified photochemically produced compounds may explain the Hg° cycle [*Dommergue et al.*, 2003b]. For these days, Hg° was below 5 ng m^{-3} in the first three layers and below 1 ng m^{-3} in the two bottom layers. On the first day of melting (April 12), maximum Hg° concentrations were 4–6 times greater than on the previous days. Hg° drastically increased to 18–20 ng m^{-3} in the first 40 cm and to ~8 ng m^{-3} at 0. 54 m. Such high values have never been observed in arctic and sub-arctic atmospheres. Simultaneously, ambient Hg° showed higher concentrations around 4 ng m^{-3}. At depths 0.80 and 1.02 m, Hg° increased above atmospheric levels, however experiments were stopped due to technical problems. At all depths, the highest Hg° concentrations were recorded subsequently the temperature jumps, suggesting that the melting is partly responsible for enhanced Hg° production. On April 13, Hg° concentrations in the first 60 cm of the snowpack were lower, but still twice as high as on non-melting days (7–11 April).

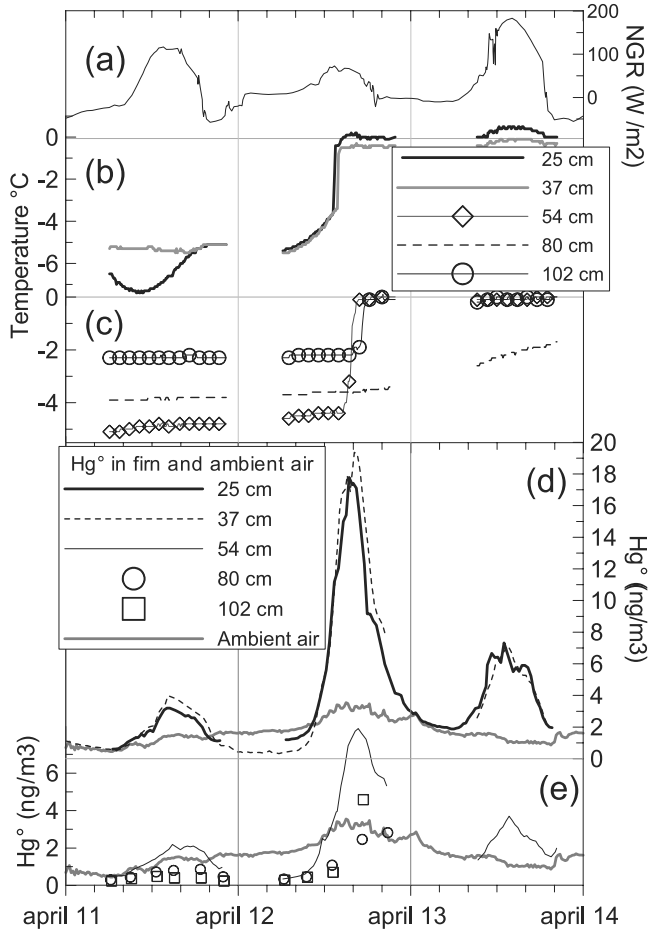


Figure 1. Time series of (a) Net Global Radiation NGR (W m^{-2}) and snowpack temperature (°C) at the depths of (b) 0.25 and 0.37 m and of (c) 0.54, 0.80 and 1.02 m. Time series of Hg° concentration (ng m^{-3}) in the snowpack air at the depths of (d) 0.25 and 0.37 m and of (e) 0.54, 0.80 and 1.02 m on April 11–13, 2003. Ambient Hg° is shown on graphs (d) and (e).

[10] Time series of Hg_T concentration in surface snow are shown on Figure 2a. It is notable that the largest Hg_T difference between morning and evening samples was observed on April 12 when concentration dropped from 17.2 ng l^{-1} down to 2.3 ng l^{-1}. On this day, concentrations of Hg^{2+} and $MeHg^+$ were 11.9 ng l^{-1} and 0.09 ng l^{-1} respectively in a meltwater sample collected inside the snowpack (depth 10 cm). One can notice the significant increase in the Hg concentration in surface snow from April 9 to April 11. A mercury depletion event (see time series of ambient Hg° in Figure 1d) occurred from April 10 (noon) to the morning of April 11. MDE are known to convert rapidly Hg° into divalent Hg, which is subsequently deposited onto snow surfaces. The Hg content of the snow should then increase. Before the MDE, it is not clear where does this higher Hg content come from. The presence of dry deposited particulate matter of natural or anthropogenic origin may explain that. Snow pits constructed on April 6 and 14 (Figure 2b) showed similar Hg_T content at a depth

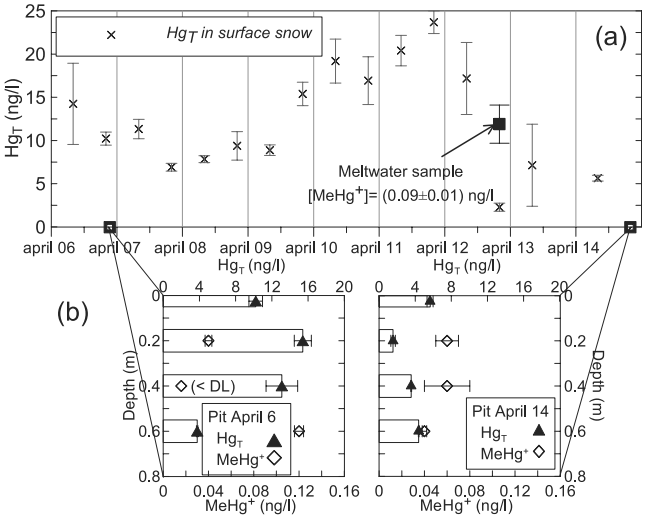


Figure 2. Concentrations of (a) total Hg (ng l^{-1}) in the surface snow (6–14 April, 2003) and in a meltwater sample (April 12) and of (b) Hg_T and methylmercury (ng l^{-1}) in snow pits constructed on April 6 and 14. The estimated thickness of the sampled snow layer is shown by the bar width. A sample from the first pit (depth 40 cm) was below the detection limit for $MeHg^+$.

of 0.6 m whereas Hg_T concentration varied significantly between the two pits at the 0.2 and 0.4 m depths. At these depths, the Hg^{2+} concentration decreased from 13.1–15.4 ng l^{-1} prior to any melting events to 1.5–3.6 ng l^{-1}. For these pits, $MeHg^+$ concentrations were in the range of 0.04–0.12 ng l^{-1}.

[11] Using these data, we estimate that prior to the melting (on April 6), the top 40 cm of the snowpack (snow density 0.3–0.4 g cm^{-3}) contained roughly 1.7–2.3 μg m^{-2} of Hg_T (10–50 ng m^{-2} of $MeHg^+$). In the most extreme case (*i.e.,* using maximum Hg° concentration of about 20 ng m^{-3} recorded on April 12), 4–6 ng m^{-2} of Hg° were present in the same layer, that is less than 1% of the whole Hg content. On April 14 and after the first day of melting, 0.5–0.9 μg m^{-2} of Hg_T were still present in the snowpack. Thus, according to the two pits experiments, 50–70% of Hg_T was removed from the snowpack. This estimate is a lower value since it does not really take into account the increase of Hg_T concentration in the snow surface mentioned above. Estimates using surface snow data from the first day of melting (April 12) show that 70–90% (0. 5–1.1 μg m^{-2}) of Hg_T was lost in the top 10 cm of the snowpack on that day.

4. Discussion

[12] Hg_T measurements in snow (Figure 2) show evidence that the first day of snowmelt significantly affected the Hg balance in the snowpack. As the snowpack warms, there is a growth in the size of the snow grains, resulting in a decrease of the specific surface area available for sorption processes. The thickness of the liquid-like region at the ice air interface, where most of the chemical reactions are believed to occur, increases. Once the snow is warmed to 0°C, liquid water is increasingly present around residual ice grains inducing some changes in the physical properties of the snowpack. During snow precipitation and formation, trace compounds are incorporated inside snow particles. Because ionic solutes are segregated toward the exterior of the snow grain during snow formation and metamorphism [*Harrington and Bales*, 1998] a large fraction of ionic species is released in the earliest fraction of meltwater (the so-called "ionic pulse"). We believe that Hg species are released from the snowpack via these processes at the onset of snowmelt. Due to their different properties, Hg° should be released rapidly to the air and Hg^{2+} to the liquid water of the snowpack. Data on the solubility and solid state diffusion coefficient of Hg in ice are missing; thus we are not able to assess the magnitude of this supposed release. During snowmelt, the reservoir of Hg^{2+} present in the liquid water is certainly larger than on previous days. Consequently, Hg° released by photoreduction and/or reduction by photochemically produced compounds (such as HO_2 radicals) [*Dommergue et al.*, 2003b] should be greater. Photochemical processes may occur deeper within the snowpack as a result of enhanced penetration of light. Additionally, reduction should take place in the aqueous phase with subsequently higher kinetic rates. Gas-phase measurements in the air of the snowpack and the Hg° pulse observed the first day of melting support these hypotheses. By estimating the slope of the rising part of the Hg° time series inside the snowpack (Figure 1d), we can approximate Hg° production rates prior to the melting as 1–2 × 10^2, 3 × 10^2 and 2 × 10^2 molec cm^{-3} s^{-1} at depths of 0.25, 0.37 and 0.54 m respectively. For this calculation, we assume that there is no diffusion from one layer no another. At the onset of snowmelt (April 12), these rates suddenly increased from 2 × 10^2, 3 × 10^2 and 1 × 10^2 molec cm^{-3} s^{-1} (estimation derived from the first hours of sunlight to ~10:30 AM) to 2 × 10^3, 3 × 10^3 and 1 × 10^3 molec cm^{-3} s^{-1} at depths of 0.25, 0.37 and 0.54 m respectively. Because the Hg° production rates were at least 10 times greater than prior to snowmelt and Hg° concentrations in the air of the snowpack were high during snowmelt, we believe that the snowmelt is at the origin of an enhanced Hg° production. Hg° is poorly adsorbed onto snow surfaces [*Ferrari et al.*, in review, 2003] and should be poorly dissolved in ice due to its weak solubility in water. Nevertheless, it is not clear whether Hg° is directly released by physical processes or is the by-product of photoreduction and/or reduction of Hg(II) complexes released in aqueous phase at the onset of snowmelt.

[13] Hg° production and Hg° pulse in the air of the snowpack at the onset of snowmelt raise two questions: does this pulse influence the atmospheric budget of Hg, and does it explain the observed removal of Hg_T from the snow? As an upper boundary, the concentration gradient of Hg° in the first 40 cm of the snowpack (where the production is the strongest) is 43–56 ng m^{-3} m^{-1}. Using the molecular diffusivity of Hg° in air [*Massman*, 1999], a snow density around 0. 3–0.4 g cm^{-3} and equations of gas diffusivity in firn [*Fabre et al.*, 2000], we derive the Hg° molecular diffusivity in the snow of about 1.0–1.2 × 10^{-5} m^2 s^{-1} and maximum Hg° fluxes of 1.5–2.5 ng m^{-2} h^{-1} for the first day of snowmelt. True values are certainly higher because we neglect ventilation by wind with a turbulent diffusivity in the range 10^{-3} to 1 m^2 s^{-1} [*Hutterli et al.*, 1999]. Snow-to-atmosphere flux measurements performed using a dynamic flux chamber [*Poissant and Casimir*, 1998]

200 m from our measurement site show a maximum value of approximately 6.5 ng m^{-2} h^{-1} on the same day [*Poissant*, unpublished data]. Though the two values are comparable, we caution that because of the different sites location many parameters such as wind speed, irradiation, chemical and physical characteristics of the snowpack could have been different. We will thus use both values in the following discussion. By integrating fluxes over the snowmelt day, we estimate an Hg° flux of 10–35 ng m^{-2} day^{-1} on April 12. If affected by a similar snowmelt day, a surface as large as the Hudson Bay ($\sim 5 \times 10^{11}$ m^2) should emit a pulse of 5–17 kg of Hg° into the atmosphere. In some arctic locations, continuous snowmelt and higher Hg° fluxes seem to directly affect ambient Hg° levels [*Lindberg et al.*, 2001]. Though we registered higher ambient Hg° values on April 12, the relationship between snowmelt and the increase of ambient Hg° is here only speculative. Even if observed Hg° levels in snowpack air are several times higher than ambient ones, resulting fluxes are weak. Thus, the Hg° pulse in the snowpack seems to weakly impact the atmosphere above Kuujjuarapik. However, if frequent snowmelt days occur until the disappearance of the snowpack, this impact should be re-evaluated.

[14] Between the two snow pits experiments (8 days), we estimate, by integrating the calculated and measured fluxes over that period, that at maximum 40–100 ng m^{-2} of Hg° were emitted from the snowpack. Such emission fluxes explain only 3–13% of Hg removal as inferred by snow pits data. These values are really an upper limit because we do not consider the fact that the snowpack can be sometimes a sink for Hg° during nighttimes. During that time, ambient Hg° can be higher than the snowpack air concentration resulting in a downward flux of Hg° into the snowpack air. Similarly, Hg_T removal in surface snow on April 12 is not explained by the Hg° pulse which comprised a maximum release of 35 ng m^{-2} that is less than 7% of Hg loss from the snow. Therefore, Hg° evasion from the snowpack is not an important pathway explaining Hg depletion in snow. Instead, Hg likely leaves the snowpack with the meltwater. A 150 ml volume of meltwater collected inside the snowpack at 10 cm had Hg^{2+} concentration of 11.9 ng l^{-1} corresponding to a loss of $\sim$11 ng m^{-2} of Hg_T at a 10 cm depth. Because our water sampling system was certainly not properly designed or placed in the snowpack to collect water that can move in preferential channels, we missed a large volume of meltwater. Thus, the Hg concentration is not representative of Hg loss from the snowpack.

5. Summary and Conclusion

[15] Our studies of Hg species in the snowpack along the Hudson Bay at the onset of snowmelt in April 2002 have revealed that the first day of snowmelt coincides with an Hg° pulse in the air of the snowpack and a removal of Hg_T from surface snow and in the first 40 cm of the snowpack. Several lines of evidence support the hypothesis that Hg° evasion from the snowpack is not a predominant pathway in Hg removal from snow. Consequently most of the Hg present in snow is being transported in meltwater and runoff waters. If exposed to a similar snowmelt day, the top 10 cm of a surface as large as the Hudson bay could discharge 250–550 kg of Hg into meltwater. As inferred from pits data, the discharge could be in the range of 400–700 kg in 8 days. Moreover, a few hundreds of kg of Hg could be further discharged in water systems when the snowpack totally melts. Hg discharge could be even greater in arctic regions severely impacted by mercury depletion events showing higher Hg concentration in surface snow [*Lu et al.*, 2001]. From our observations, we suggest that the beginning of annual snowmelt initiates a massive influx of a bioaccumulating and toxic pollutant to water systems, leading to a potentially alarming contamination of ecosystems and populations.

[16] **Acknowledgments.** This research was funded by the Consulat Général de France au Québec (M. Péguy), the French Polar Institute (I.P.E.V.) and the CNRS. We thank Alexandre Henon for sample analysis (EC). We are grateful to the Centre d'Étude Nordique (Univ. Laval, Qc, Canada) and Claude Tremblay. We gratefully acknowledge the Inuit and Cree's inhabitants of Kuujjuarapik/Whapmagoostui for their hospitality. Finally, a special thank to Sonia Nagorski.

References

Dommergue, A., C. P. Ferrari, and C. F. Boutron, First investigation of an original device dedicated to the determination of gaseous mercury in interstitial air in snow, *Anal. Bioanal. Chem.*, *375*, 106–111, 2003a.

Dommergue, A., C. P. Ferrari, L. Poissant, P.-A. Gauchard, and C. F. Boutron, Diurnal cycles of gaseous mercury within the snowpack at Kuujjuarapik/Whapmagoostui, Québec (Canada), *Environ. Sci. Technol.*, in press, 2003b.

Fabre, A., J.-M. Barnola, L. Arnaud, and J. Chappellaz, Determination of gas diffusivity in polar firn: Comparison between experimental measurements and inverse modeling, *Geophys. Res. Lett.*, *27*, 557–560, 2000.

Harrington, R., and R. C. Bales, Modeling ionic solute transport in melting snow, *Water Resour. Res.*, *34*, 1727–1736, 1998.

Hutterli, M. A., R. Röthlisberger, and R. C. Bales, Atmosphere-to-snow-to-firn transfer studies of HCHO at Summit, *Greenland, Geophys. Res. Lett.*, *26*, 1691–1694, 1999.

Jitaru, P., H. G. Infante, C. P. Ferrari, A. Dommergue, C. F. Boutron, and F. C. Adams, Present century record of mercury species pollution in high altitude alpine snow and ice, proc. *XIIth Int. Conf. on Heavy Metals in the Environ.*, Grenoble (France), EDP Sciences, pp. 683–686, 2003.

Lalonde, J. D., A. J. Poulain, and M. Amyot, The Role of Mercury Redox Reactions in Snow on Snow-to-Air Mercury Transfer, *Environ. Sci. Technol.*, *36*, 174–178, 2002.

Lindberg, S. E., S. Brooks, C.-J. Lin, K. Scott, T. Meyers, L. Chambers, M. Landis, and R. Stevens, Formation of Reactive Gaseous Mercury in the Arctic: Evidence of Oxidation of Hg° to Gas-Phase Hg-II Compounds after Arctic Sunrise, *Water Air Soil Pollut.: Focus*, *1*, 295–302, 2001.

Lu, J. Y., W. H. Schroeder, L. A. Barrie, A. Steffen, H. E. Welch, K. Martin, L. Lockhart, R. V. Hunt, G. Boila, and A. Richter, Magnification of atmospheric mercury deposition to polar regions in springtime: The link to tropospheric ozone depletion chemistry, *Geophys. Res. Lett.*, *28*, 3219–3222, 2001.

Massman, W. J., Molecular diffusivities of Hg vapor in air, O_2 and N_2 and the kinematic viscosity and thermal diffusivity of air near STP, *Atmos. Environ.*, *33*, 453–457, 1999.

Poissant, L., and A. Casimir, Water-Air and soil-air exchange rate of total gaseous mercury measured at background sites, *Atmos. Environ.*, *32*, 883–893, 1998.

Schroeder, W. H., K. G. Anlauf, L. A. Barrie, J. Y. Lu, A. Steffen, D. R. Schneeberger, and T. Berg, Arctic springtime depletion of mercury, *Nature*, *394*, 331–332, 1998.

A. Dommergue, C. P. Ferrari, P.-A. Gauchard, and C. F. Boutron, LGGE-CNRS, 54, rue Molière, 38402 St Martin d'Hères, France. (dommerg@lgge.ujf-grenoble. fr)

L. Poissant and M. Pilote, EC, 105 rue McGill, Montréal, H2Y 2E7, Canada.

P. Jitaru and F. C. Adams, MITAC, UA, Universiteitsplein 1, 2610 Antwerpen, Belgium.

VI.4 Conclusions

Le début de la fonte du manteau neigeux provoque une émission plus importante de mercure dans l'air du manteau neigeux par la conversion accélérée des espèces divalentes en mercure élémentaire. Au même moment, le contenu en mercure divalent de la neige est profondément diminué. Cependant, la production de Hg° dans l'air de la neige par une conversion photochimique du mercure divalent n'explique pas la diminution des concentrations dans la neige. Le mercure présent dans la neige serait donc en grande partie libéré dans les eaux de fontes. Sans occulter le fait que ces mesures ne concernent qu'un seul manteau neigeux, les conséquences environnementales de ce transfert vers les eaux de fonte pourraient s'avérer dramatiques. La fonte du manteau neigeux initierait un afflux massif de polluant dans les écosystèmes sous une forme assimilable par les êtres vivants et immédiatement transformable en méthylmercure. Qui plus est, dans les neiges arctiques très enrichies par les dépôts accélérés de mercure lors des « Mercury Depletion Events » (MDE), les conséquences en seraient d'autant plus préoccupantes. Ces travaux sont peut-être le lien entre les MDE et les observations montrant un accroissement récent des dépôts de mercure dans les sédiments lacustres arctiques (Lockhart *et al.*, 1998), des concentrations anormalement élevées chez les populations indigènes (Wheatley et Paradis, 1995; AMAP, 2002) et dans la faune arctique (Wagemann *et al.*, 1996; Dietz *et al.*, 2000). Les eaux de fonte plus riches en mercure dans les régions polaires contamineraient ces populations et ces milieux.

Les campagnes de terrain présentées au cours des chapitres précédents montrent que le mercure est impliqué dans une dynamique réactionnelle au sein même d'un manteau neigeux. Des phénomènes rapides d'oxydation conduisent à un flux atmosphère-neige de mercure de l'ordre de 5,8-7,0 pg/m^2/h et des réactions de réduction rapides induisent un transfert neige-atmosphère avec des flux compris entre 0,2 et 6,5 ng/m^2/h. Malgré ces flux de production plus importants, moins de 15% du mercure divalent stocké dans la neige repart vers l'atmosphère au début de la fonte des neiges. Le manteau neigeux polaire est donc une réserve de ce composé toxique.

Cependant, les différentes conditions environnementales et expérimentales rencontrées rendent difficile une approche plus globale de la réactivité du mercure dans la neige. Des études nouvelles sur d'autres manteaux neigeux pourront certainement compléter ce travail. Pour déterminer les caractéristiques et les conditions de la réactivité du mercure dans la neige,

nous devons arriver à contraindre, d'une manière ou d'une autre, les paramètres chimiques et environnementaux impliqués. Une telle étude est conduite en laboratoire en recréant un système atmosphère-manteau neigeux, pour lequel on contrôle certains paramètres environnementaux.

Chapitre VII Etude en laboratoire et en conditions contrôlées du couple atmosphère–manteau neigeux. Discrimination des paramètres gouvernant la production de mercure gazeux dans la neige.

VII.1 Introduction

L'approche expérimentale de terrain développée au cours des chapitres précédents démontre l'existence d'une réactivité certaine du mercure au sein d'un manteau neigeux. Nous avons vu que cette réactivité se manifeste sous différentes formes aux hautes et moyennes latitudes et pour des conditions d'ensoleillement variées.

Les processus conduisant à la consommation ainsi qu'à la production de mercure dans l'air interstitiel du manteau neigeux sont pourtant mal définis. D'une part, les observations sont très rares et limitées à des expériences ponctuelles. Ensuite, nos connaissances de la réactivité chimique du mercure à l'état de trace sont encore incomplètes en phase gazeuse et en phase aqueuse. Le manteau neigeux est un milieu en évolution permanente qui présente à la fois des phases liquides, gazeuses et solides. Aussi, nos connaissances ne sont encore que superficielles. Enfin, l'expérience nous a montré que les données recueillies sur le terrain sont parfois difficiles à interpréter. En effet, la composition chimique et la microphysique du manteau neigeux, la température, le vent, l'intensité et l'angle du rayonnement solaire sont autant de paramètres amenés à varier conjointement pendant nos expériences. La discrimination des facteurs déterminants à l'origine des phénomènes physiques et chimiques observés n'en est que plus délicate.

L'utilisation de systèmes permettant de contrôler et de faire varier certains paramètres environnementaux est un moyen d'examiner leurs rôles respectifs. La chambre à flux, que nous avons utilisée en mars 2003 au laboratoire du GKSS de Geestacht (Allemagne) est un outil permettant de répondre à de telles attentes. Grâce à cet instrument, nous avons recréé un système atmosphère-manteau neigeux afin d'étudier, en conditions contrôlées, la réactivité du mercure dans un manteau neigeux. Plus particulièrement, nous avons examiné les paramètres gouvernant la production de mercure dans un manteau neigeux et ainsi vérifié la validité des hypothèses formulées au cours des expériences de terrain.

Après avoir décrit les conditions expérimentales de ce travail et les possibilités offertes par cette chambre, nous discutons des résultats préliminaires obtenus sur les facteurs gouvernant l'émission de mercure gazeux par un manteau neigeux. Nous montrons ainsi que la plupart des hypothèses formulées dans notre analyse des expériences de terrain sont compatibles et vérifiées par les expériences effectuées au GKKS.

VII.2 Description du dispositif expérimental

VII.2.1 Description du LFMS (Laboratory Flux Measurement System)

Le GKSS a développé une chambre de simulation (LFMS, Laboratory flux measurement system) dédiée à l'étude des flux en laboratoire en conditions contrôlées (Bahlmann et Ebinghaus, 2003). Cet outil permet d'étudier les processus d'échanges en composés gazeux entre une atmosphère et un substrat environnemental quelconque (sol, eau, neige). Tout d'abord réservée à l'étude des processus d'échanges au-dessus des sols, nous avons élargi son champ d'application à l'étude des flux air-neige de mercure élémentaire gazeux. La figure VII.1 présente schématiquement le dispositif expérimental utilisé.

VII.2.1.a Caractéristiques de l'enceinte de mesure

La chambre est constituée d'un cylindre de 50 cm de diamètre (surface de 0,2 m^2 environ) d'une hauteur variable comprise entre 10 et 40 cm. Au cours de nos manipulations, nous utilisons une chambre de hauteur 20 cm, ce qui lui confère un volume de 40 litres. Le fond et les parois de ce cylindre sont en acier inoxydable recouvert de téflon FEP (Fluorinated Ethylene Propylene). Le couvercle est quant à lui constitué d'une fine feuille de téflon FEP (0,25 mm) transparente dans les gammes de longueurs d'onde utilisées lors des expériences. Un ventilateur peut être selon les besoins fixé à ce couvercle, ce qui permet d'éviter les zones de stagnation éventuelle d'air ou de créer une turbulence fictive à l'intérieur de la chambre. Une fois le couvercle placé, un dispositif de serrage rend l'enceinte totalement hermétique et l'isole de l'atmosphère de la pièce. Seuls deux orifices, diamétralement opposés et percés à quelques centimètres au-dessous du couvercle, permettent une circulation de l'air dans cette chambre. L'étanchéité de ces deux orifices vis-à-vis du milieu extérieur est assurée par des connecteurs et des joints en téflon. La chambre est alimentée par l'air extérieur ou l'air de la

pièce insufflé au moyen d'une pompe à membrane (*cf.* figure VII.1). Cet air est préalablement séché par son passage sur du Silica-Gel (granules de silice). Le mercure gazeux et les particules sont éliminés respectivement par un filtre à charbon actif et un filtre en téflon PTFE (0,20 µm). Enfin, un débitmètre massique régule le débit d'air.

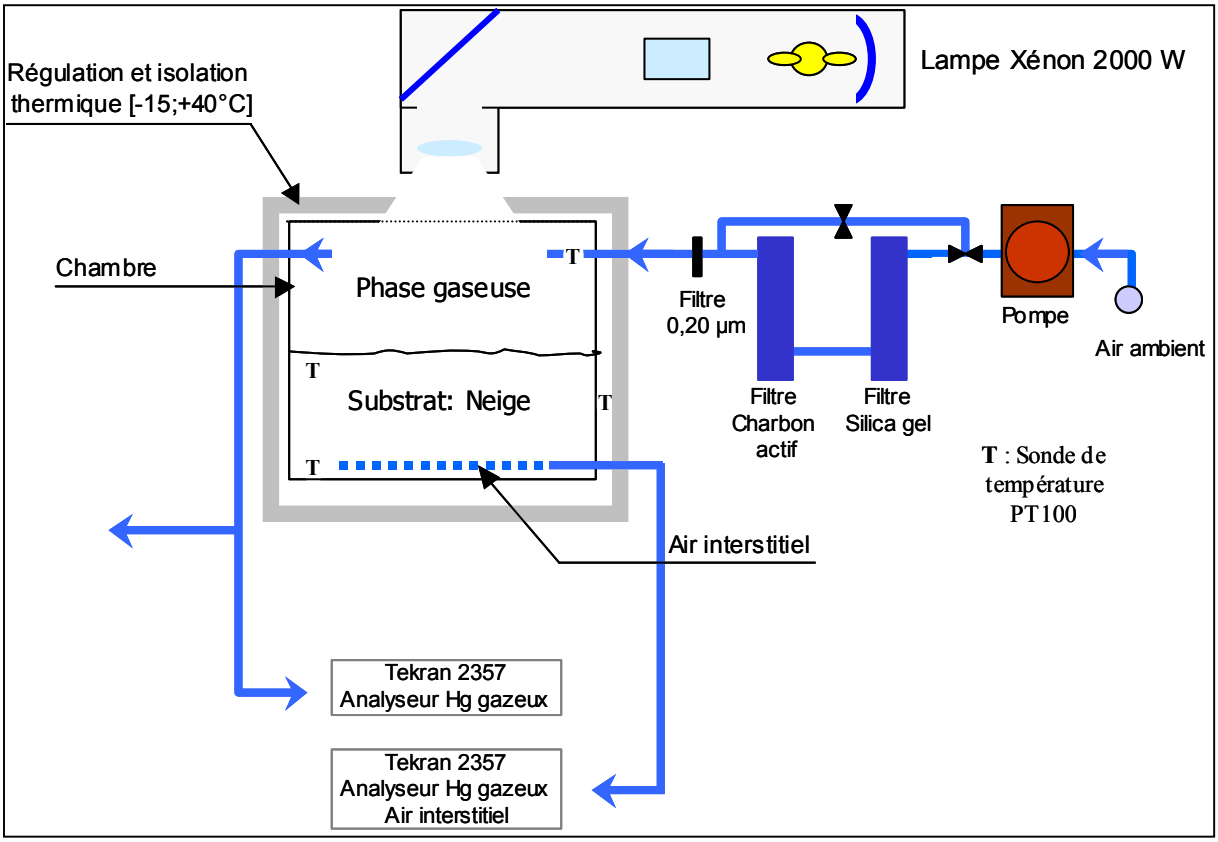


Figure VII.1 *Schéma du système de mesure des flux en laboratoire (LFMS ou Laboratory Flux Measurement System) appliqué à l'étude et à la mesure des flux de mercure gazeux provenant d'un manteau neigeux (d'après Bahlmann et Ebinghaus, 2003).*

VII.2.1.b Maintien et contrôle de la température

Une circulation continue d'un mélange éthylèneglycol-eau (1:1 v/v) dans un tube de cuivre enroulé autour de la paroi externe de la chambre permet de thermostater l'enceinte sur une grande plage de température (de –15°C à +40°C). En outre, cette enceinte est isolée thermiquement par des pans de mousse de polyuréthane. 4 sondes Pt100 contrôlent et mesurent les températures du système à différents endroits. Comme indiqué sur la figure VII.1 ci-dessus, 2 sondes sont placées à l'intérieur de la chambre. Elles mesurent les températures à l'intérieur du substrat utilisé, la neige dans ce cas précis. Une autre est placée

dans le flux d'air entrant et la dernière se trouve dans l'air extérieur présent autour de la chambre.

VII.2.1.c Caractéristiques de la source d'irradiation

Une lampe au xénon à arc court (2000 W) surplombe l'enceinte et permet d'irradier le manteau neigeux sous un angle de 90°. Cette lampe reconstitue de manière satisfaisante la distribution spectrale du soleil comme illustré sur la figure VII.2. En y adjoignant des filtres optiques, il est possible de sélectionner des fenêtres de longueurs d'onde plus étroites (coupures possibles entre 290 et 530 nm environ). Ainsi, en utilisant les filtres dénommés 295 et 305, il est possible de filtrer les longueurs d'onde inférieures à 295 nm et 305 nm respectivement. Dans cette configuration, on reproduit assez fidèlement les longueurs d'onde présentes à la surface du globe terrestre (*cf.* figure VII.2).

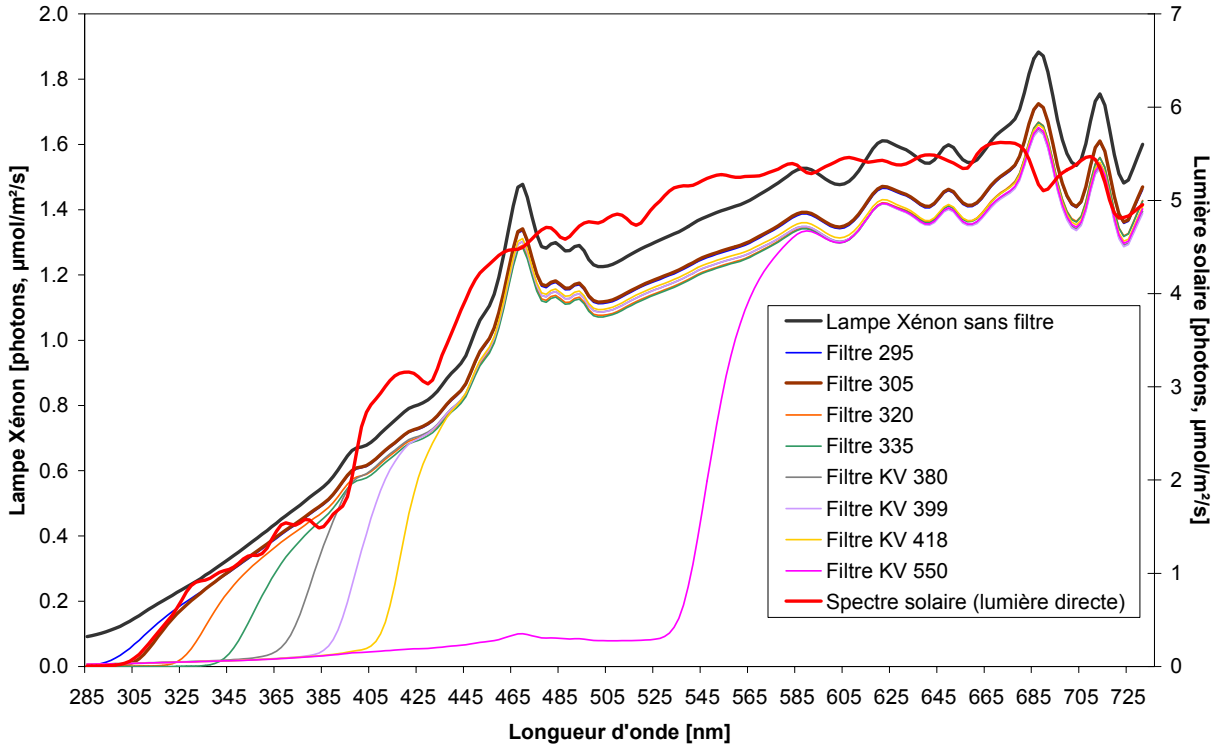


Figure VII.2 *Distributions spectrales obtenues avec la lampe à xénon (en noir) et pour des faisceaux lumineux filtrés (coupures de 295 nm à 550 nm environ). Une distribution spectrale de la lumière solaire directe (11 juin, 12h00 GMT, 54°N) est aussi représentée en rouge.*

Le flux de photons de la lampe frappant la surface de neige, que nous appellerons par la suite intensité d'irradiation ou irradiation, ne représente que 30% environ de l'irradiation solaire à midi (GMT) au mois de juin à Hambourg (Allemagne, 54°N). L'irradiation est

proche des conditions d'ensoleillement du mois de mars à Kuujjuarapik/Whapmagoostui (Canada). Notons enfin que l'emploi d'un de ces filtres réduit substantiellement (entre 10 et 20% pour les filtres 295 à 418, et 55% pour le filtre 550) l'intensité de l'irradiation sans filtre calculée sur l'ensemble de la distribution spectrale.

VII.2.1.d Dispositif analytique

L'air insufflé dans la chambre provient soit de la pièce, soit de l'atmosphère extérieure. Les concentrations en mercure gazeux sont respectivement comprises entre 15 et 20 ng/m^3 et entre 1,5 et 2,0 ng/m^3 dans ces milieux. Il est donc nécessaire de purifier préalablement cet air, si l'on veut par la suite mesurer des flux de mercure provenant d'un manteau neigeux. L'emploi du système de filtration décrit au paragraphe VII.2.1.a permet de réduire considérablement les concentrations en mercure gazeux puisqu'elles atteignent des valeurs inférieures à 0,1-0,3 ng/m^3 *i.e.* aux limites de détection des appareils.

Les analyses des concentrations en mercure effectuées pour le contrôle de la qualité de cet air et dans le flux d'air sortant de la chambre sont réalisées au moyen du Tekran 2537. Une description de cet appareil est donnée dans la partie III.1.3 (p.64). Chaque mesure effectuée par l'analyseur est représentative de la concentration en TGM (« Total Gaseous Mercury ») dans un échantillon de 7 litres d'air prélevé pendant 5 minutes. Lors de certaines phases expérimentales, nous avons disposé un tuyau en téflon percé de nombreux orifices au fond de la chambre. Ce dispositif nous a ainsi donné une mesure du mercure gazeux présent dans l'air interstitiel de la neige.

VII.2.2 Calcul des flux de mercure dans la chambre

Les flux de mercure F exprimés en ng/m^2/h sont calculés en utilisant l'équation suivante :

$$(1) \qquad F = 60 \cdot 10^{-3} \times \frac{[C_s - C_r]}{A} \times Q \quad ,$$

où C_s est la concentration en mercure gazeux (ng/m^3) mesurée dans l'air en sortie de chambre ;

C_r la concentration de référence (blanc de chambre) en mercure gazeux (ng/m^3) – dans notre cas, l'air étant parfaitement purifié nous prendrons une valeur nulle ;

Q le flux d'air (l/min) injecté dans la chambre ;

A la surface de la base de la chambre, soit 0,2 m^2.

VII.2.3 Préparation et caractéristiques de la surface neigeuse

VII.2.3.a Comment recréer un manteau neigeux ?

Il nous est impossible de récréer un manteau neigeux tel qu'il existe à l'état naturel tant c'est un milieu complexe et sujet à des modifications rapides. Afin de ne perdre aucune information concernant sa composition chimique et ses caractéristiques microphysiques (taille et forme des cristaux, stratification, etc.), le plus simple est de placer la chambre à l'extérieur et d'attendre une chute de neige conséquente qui va remplir l'enceinte. Pour des raisons climatiques évidentes à Hambourg, cette éventualité était peu réaliste. La production d'une neige artificielle, en pulvérisant de fines gouttelettes d'eau dans une chambre refroidie à l'azote liquide, apporte une solution transitoire mais nécessite beaucoup de temps pour obtenir une couche suffisante. Par ailleurs, cette phase solide s'apparente beaucoup plus à une couche de fines particules sphériques de glace qu'à un véritable manteau neigeux. Cette solution également écartée, nous avons donc envisagé l'utilisation de neige récoltée sur le terrain. L'avantage premier de cette méthode est de disposer d'une quantité de neige importante dont la composition chimique lors de sa collecte est préservée (si les précautions adéquates ont été prises). En revanche, les caractéristiques microphysiques originelles de cette neige sont totalement modifiées à cause des variations de température lors du transport et de la conservation de la neige, ainsi qu'en raison des procédures de préparation et d'introduction de la surface de neige dans la chambre. Cependant, nous avons jugé que cette solution répondait de manière satisfaisante à nos exigences premières pour ces expériences préliminaires.

En pratique, les blocs de neige collectés sont introduits dans la chambre préalablement nettoyée afin d'obtenir une couche de neige pour effectuer nos mesures de flux. Puis à l'aide d'un outil propre en téflon, ces blocs sont broyés grossièrement en une couche de neige uniforme. La hauteur de cette couche de neige, que l'on qualifiera abusivement de manteau neigeux par la suite, est de 10 cm environ pour les expériences présentées ci-après.

VII.2.3.b Origine des échantillons de neige

Nous avons réalisé les expériences en utilisant 3 sortes de neige aux origines et caractéristiques variées:

- le premier échantillon testé provient d'une chute de neige fraîche (exceptionnelle) de quelques centimètres récoltée en janvier 2003 sur le site du GKSS ;
- le deuxième échantillon a été collecté en février 2003 sur le site de Météo-France au Col de Porte (1326 m) dans le massif de la Chartreuse (France) après une chute de neige d'une dizaine de centimètres environ. Au moment de la chute, le manteau neigeux avait une épaisseur d'un mètre environ ;
- enfin, le troisième échantillon est en réalité un bloc de neige (40 cm × 40 cm × 30 cm) découpé en 1990, sur le site de Coats Land en Antarctique (Suttie et Wolf, 1992), à une profondeur de 0,34-0,64 m. Il provient de chutes de neige de l'hiver austral 1988.

La neige du GKSS provenant d'un site proche d'une grande agglomération (*i.e.* Hambourg) est certainement la plus concentrée en mercure, suivie par la neige alpine. A titre indicatif, une neige collectée en 1999 à Grenoble (en ville) contenait 113 pg/g de mercure alors que la même année un échantillon collecté dans la Chartreuse n'en contenait que 50 pg/g (Ferrari *et al.*, 2002). Enfin, la neige antarctique est certainement la plus propre de toutes puisque des concentrations de mercure oscillant entre 0,6 et 1,5 pg/g ont été mesurées dans la neige antarctique de surface de 1988 (Sheppard *et al.*, 1991). Par ailleurs, les concentrations rencontrées en plomb sont extrêmement faibles, inférieures au pg/g pour des blocs de neige prélevés dans le même puits à Coats Land en Antarctique (Planchon *et al.*, 2003). Des analyses futures de ces neiges devraient nous renseigner plus précisément sur leur composition chimique.

VII.2.4 Déroulement des expériences

Le manteau neigeux est introduit avec le maximum de précautions dans l'enceinte préalablement nettoyée et testée. Après la fermeture de la chambre, nous attendons le temps nécessaire à l'élimination totale de l'air de la pièce introduit par l'ouverture du système. Les concentrations en mercure dans l'air de sortie de la chambre sont toujours mesurées afin de suivre le retour à l'équilibre du système. Quelques minutes (entre 15 et 45 minutes suivant le débit d'air insufflé dans la chambre) suffisent généralement pour atteindre des concentrations

en mercure proches de la limite de détection de l'appareil. Cette durée de retour à l'équilibre est discutée plus en détail dans la partie suivante.

Nous avons procédé à des expérimentations en utilisant d'abord la neige du GKSS, ensuite la neige des Alpes et enfin la neige d'Antarctique. Entre chaque expérience, la neige était retirée et la chambre nettoyée.

VII.3 Résultats et discussions

Nous ne relaterons pas ici l'ensemble des expériences effectuées sur les différentes neiges, mais tâcherons de mettre en valeur celles qui se situent dans la continuité du travail présenté au cours des chapitres précédents. Dans un premier temps, nous avons voulu étudier l'influence de différents paramètres (nature de la neige, température, longueurs d'onde et intensité de l'irradiation) sur la production de mercure par un manteau neigeux. Ensuite, nous avons essayé de caractériser au mieux les réactions à l'origine de cette production.

VII.3.1 Mise en évidence de réactions photochimiques à l'origine de la production de mercure gazeux par un manteau neigeux

VII.3.1.a L'irradiation du manteau neigeux, moteur de la production de mercure gazeux

D'après la figure VII.3, les flux de mercure mesurés au-dessus des manteaux neigeux sont proches de la limite de détection de l'analyseur en l'absence d'irradiation. L'allumage de la lampe au xénon avec des filtres recréant de manière proche le spectre solaire (filtres 295 et 305 nm, *cf.* figure VII.2) provoque de manière quasi immédiate une production de mercure dans la chambre. Cette émission est généralement détectée par la mesure qui suit l'allumage de la lampe, ce qui implique que les réactions sont initiées en moins de 5 minutes. Ensuite, les flux de mercure augmentent jusqu'à atteindre un maximum.

Le décalage entre l'allumage de la lampe et l'établissement du maximum de production provient du temps de mélange nécessaire au renouvellement complet de l'air de la chambre. Il est calculé théoriquement de manière simple en divisant le débit d'air par le volume de la chambre. Ce rapide calcul donne pour l'expérience de la neige du GKSS un temps de renouvellement de 10 minutes environ. Il n'est seulement que de 3 minutes pour les neiges des Alpes et d'Antarctique. En pratique, le temps de mélange est bien plus important en

raison de la configuration du système et de la présence de la neige dans la chambre. D'une part, l'arrivée et la sortie d'air sont situées sur la partie supérieure de la chambre (*cf.* figure VII.1), ce qui n'assure pas un balayage parfait de l'ensemble de l'enceinte. D'autre part, l'écoulement de l'air dans le manteau neigeux suit des voies complexes. Par conséquent l'air interstitiel de la neige (et le mercure qui y est produit) est balayé plus lentement par l'air insufflé dans la chambre. Ainsi, au début de la production de mercure, celui-ci est d'abord mélangé à de l'air purifié déjà présent dans la chambre. L'expérience nous a montré que le temps nécessaire pour évacuer la totalité de l'air purifié présent initialement dans la chambre est en réalité multiplié par un facteur 2 ou 3 par rapport au temps de mélange théorique.

Notons enfin que l'arrêt de l'irradiation provoque une décroissance rapide du flux de mercure qui, après un certain temps, va retrouver les valeurs proches de la limite de détection précédant l'allumage de la lampe.

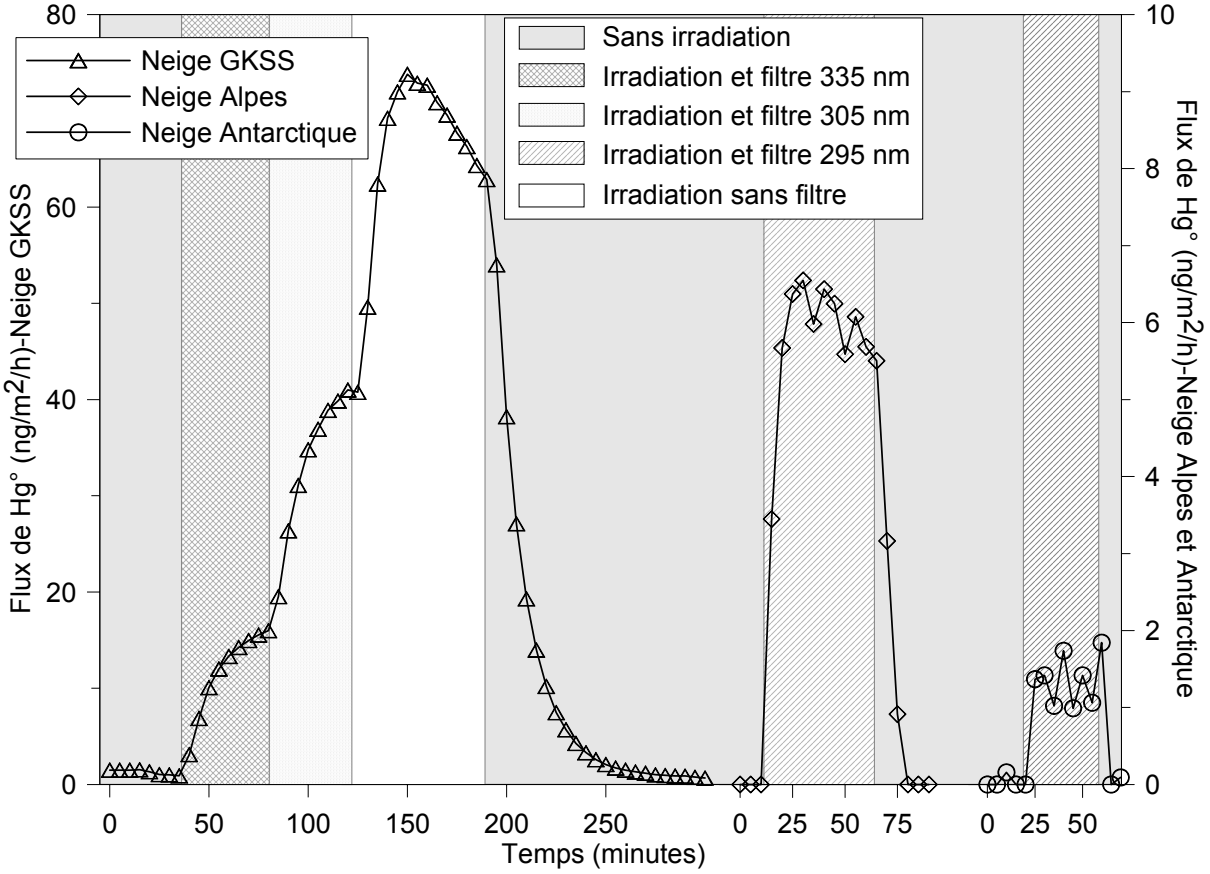


Figure VII.3 *Flux de mercure gazeux (ng/m²/h) obtenus en irradiant la neige du GKSS (△), la neige des Alpes (◇) et la neige d'Antarctique (○). L'intervalle de temps entre chaque mesure est de 5 minutes. Les débits d'air utilisés sont de 4,3 l/min pour la neige du GKSS et de 15 l/min pour les neiges des Alpes et d'Antarctique. La température dans la chambre est maintenue constante à –10°C environ.*

VII.3.1.b Influence de la température dans la production de mercure gazeux par un manteau neigeux

D'une part, la température de la neige était constamment maintenue en surface à –10°C environ pour les expériences d'irradiation précédentes. Nous pouvons ainsi exclure ou au moins minimiser une désorption de mercure élémentaire provoquée par un réchauffement hypothétique de la neige.

D'autre part, l'expérience illustrée sur la figure VII.4 ci-dessous montre qu'il n'y a pas d'émissions significatives de mercure dans la chambre lorsque l'on augmente la température de la surface de la neige du GKSS plongée dans le noir. Les flux mesurés restent toujours à la limite de détection de l'appareil.

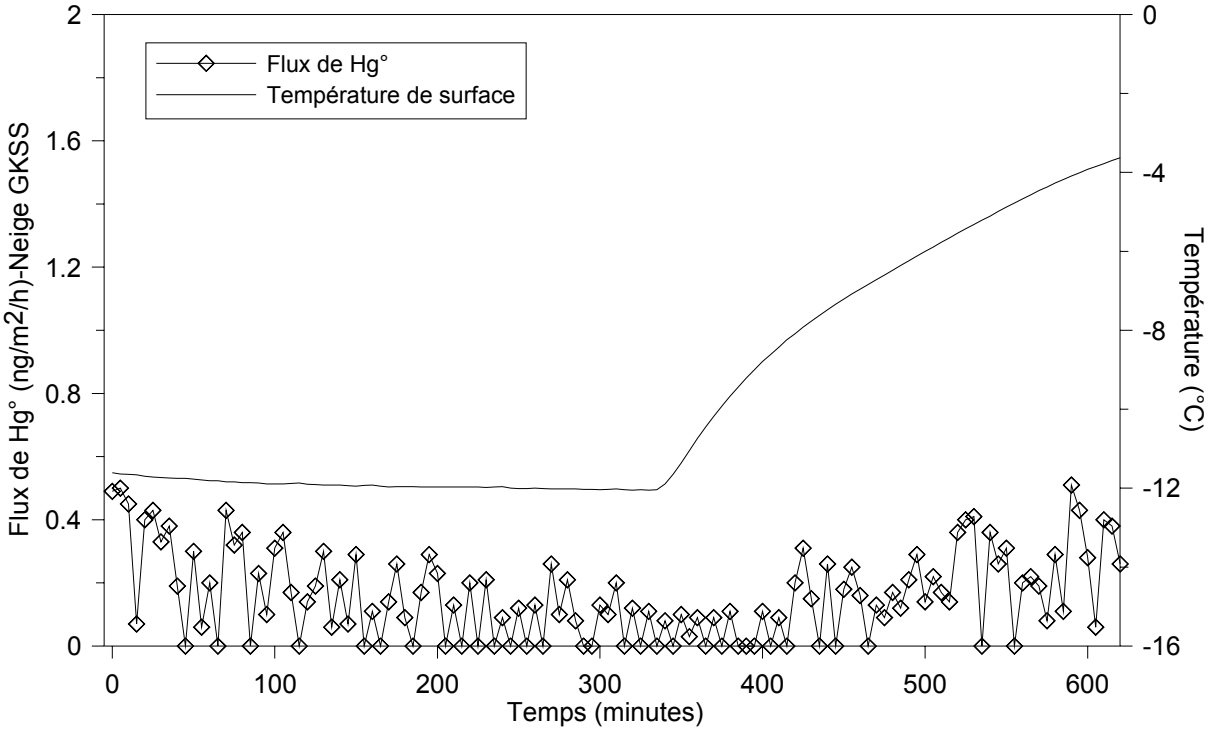


Figure VII.4 *Flux de mercure gazeux (ng/m²/h) enregistrés au-dessus de la neige du GKSS en augmentant la température du manteau neigeux plongé dans l'obscurité. Seule la température de surface de la neige (°C) est ici représentée. L'intervalle de temps entre chaque mesure est de 5 minutes. Le débit d'air utilisé est de 4,3 l/min.*

Nous avons ensuite essayé de faire varier la température sur une expérience d'irradiation plus longue du manteau neigeux (expérience non illustrée ici). Il est intéressant de noter que les flux de mercure se sont légèrement accrus avec l'augmentation de température du système. Le fait que les flux observés soient à ce moment-là dans une phase de décroissance non

linéaire ne facilite pas l'interprétation (*cf.* figure VII.8). S'agit-il d'une illustration de la dépendance avec la température des constantes des réactions chimiques et des rendements quantiques des réactions photochimiques ? Ou est-ce un artefact de mesure dû aux émissions de Hg° par les composants de la chambre ? Les observations actuelles ne nous permettent pas de trancher sur l'origine de cet effet.

Les variations de température et la désorption éventuelle de Hg° ne peuvent donc expliquer la production de mercure par le manteau neigeux. Ce point était d'ailleurs très critiqué par certains rapporteurs scientifiques de l'article 5 (p.141). Ils objectaient que les cycles diurnes de production de mercure enregistrés à Kuujjuarapik/Whapmagoostui (Canada) étaient le seul résultat d'une désorption de mercure depuis la neige. Il est vrai que si les concentrations en mercure gazeux dans l'air de la neige évoluaient conjointement avec le rayonnement solaire global, elles variaient aussi presque simultanément avec la température de surface de la neige. Toutefois, il est désormais clair que le mercure élémentaire gazeux est peu adsorbé sur les surfaces neigeuses. Ce point est abordé dans nos travaux précédents au Canada et au Groenland, et il est désormais vérifié expérimentalement par Bartels-Rausch *et al.* (2002). Par ailleurs, nos expériences montrent que des variations importantes de température du manteau neigeux n'induisent pas d'émissions significatives de Hg°.

VII.3.2 Etude des caractéristiques des réactions photochimiques à l'origine de la production de mercure gazeux par un manteau neigeux

L'existence de réactions photochimiques produisant du mercure dans un manteau neigeux irradié est clairement démontrée par les expériences précédentes. Dans les paragraphes suivants, nous examinons certaines caractéristiques de ces réactions telles que l'influence de la longueur d'onde et de l'intensité de l'irradiation, leurs localisations, l'influence du type de neige et de sa composition chimique ou encore leurs vitesses.

Les réactions chimiques conduisant à l'émission de mercure peuvent être de nature différente mais intervenir conjointement. Entre autres processus, les complexes divalents de mercure présents dans la neige sont photodissociés si les photons présents sont assez énergétiques pour briser les liaisons. Ils ont également la possibilité d'être réduits par un réducteur puissant produit par voie photochimique (comme le radical $HO_2^{\cdot}$), ce que l'on appellera par la suite une réduction photo-initiée.

VII.3.2.a Influence de l'intensité et des longueurs d'onde d'irradiation

♦ *Influence de la longueur d'onde*

D'après la figure VII.3 (p.171), les flux sont plus importants pour la neige du GKSS (courbe de gauche) lorsque l'on ne filtre plus les longueurs d'onde les plus courtes, c'est-à-dire les plus énergétiques. Ce comportement est également observé pour la neige alpine (figure VII.5) ou pour la neige antarctique (non présenté). Dans tous les cas de figure, une irradiation sans filtre (avec des longueurs d'onde par conséquent inférieures à celles disponibles à la surface terrestre, *cf.* figure VII.2) induit un flux de mercure deux fois supérieur au moins à celui engendré par une irradiation proche du spectre solaire. Modérons cependant cet effet, en précisant que la présence du filtre réduit de 10 à 20% environ l'intensité d'irradiation (*cf.* VII.2.1.c et figure VII.2) calculée sur l'ensemble de la distribution spectrale.

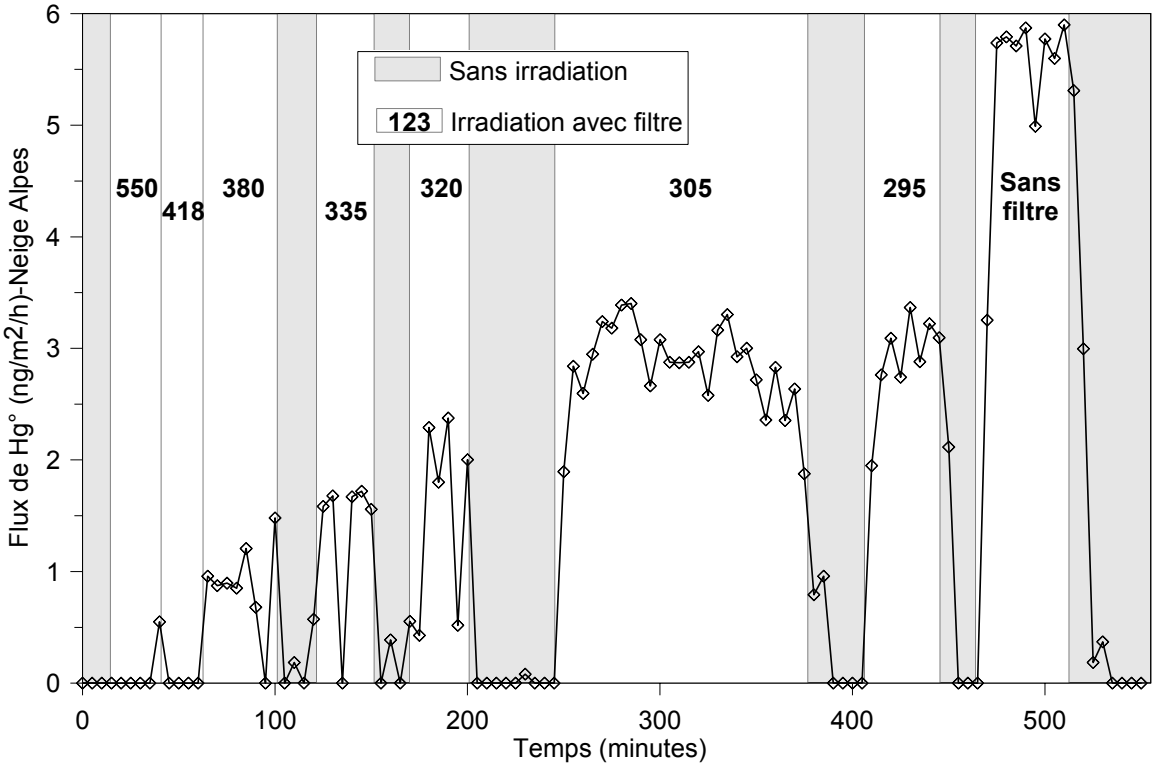


Figure VII.5 *Flux de mercure gazeux (ng/m²/h) enregistrés au-dessus de la neige des Alpes irradiée selon différentes fenêtres de longueurs d'onde. Les nombres portés en gras désignent de façon approximative la longueur d'onde de coupure du filtre. Ainsi, les longueurs d'onde inférieures à ce nombre seront filtrées. Pour une estimation plus fidèle de la longueur d'onde de coupure, il est conseillé de se reporter aux mesures illustrées par la figure VII.2. L'intervalle de temps entre chaque mesure est de 5 minutes. Le débit d'air utilisé est de 15 l/min.*

♦ *Influence de l'intensité*

En tamisant la lumière, nous avons fait varier l'intensité d'irradiation (*i.e.* le flux de photon) de la lampe avec un filtre 295 nm. La figure VII.6 ci-dessous montre que l'emploi de 2 tamis (réduction de 90% du flux de photons) inhibe l'émission de mercure par le manteau. L'emploi d'un seul tamis, qui réduit de 60% l'intensité de l'irradiation, diminue proportionnellement le flux de mercure existant pour une irradiation pleine.

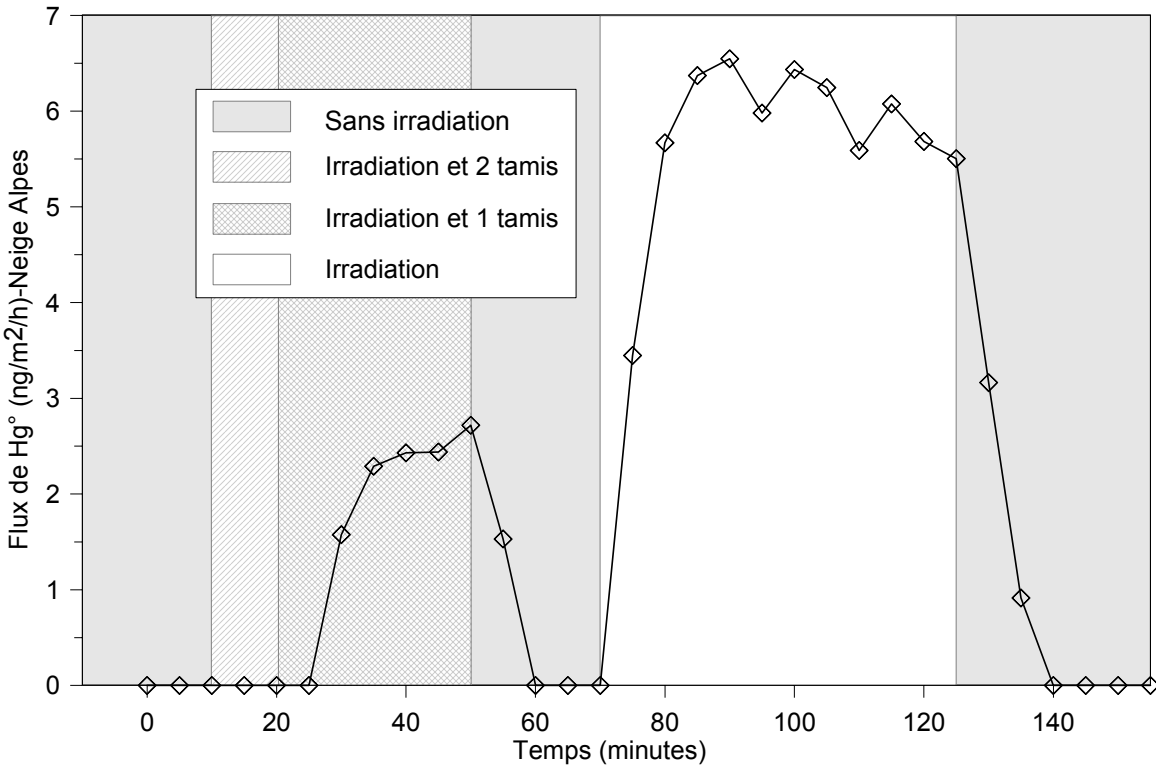


Figure VII.6 *Flux de mercure (ng/m²/h) mesurés pour la neige des Alpes irradiée (filtre 295 nm) à différentes intensités. L'emploi de 2 tamis réduit d'environ 90% l'intensité d'irradiation alors qu'un seul tamis la réduit de 60% environ. L'intervalle de temps entre chaque mesure est de 5 minutes. Le débit d'air utilisé est de 15 l/min.*

♦ *Implications pour les réactions photochimiques*

La production de mercure par le manteau neigeux dépend visiblement de l'intensité et des longueurs d'onde d'irradiation. Dans nos conditions expérimentales, les longueurs d'onde visibles sont inefficaces pour initier ces réactions. L'UV_A (320-400 nm) proche du visible provoque une production de mercure pour des longueurs d'onde inférieures à 350 nm. En revanche, les rayons UV_B plus énergétiques (280-320 nm) sont aussi les plus efficaces. De manière générale, plus la longueur d'onde sera courte, plus l'émission de mercure sera

importante. Une telle observation concorde bien avec les expériences récentes de Lalonde *et al.* (2003) qui montrent que la réduction de Hg(II) dans la neige serait majoritairement induite par les UV_B.

Les réactions photochimiques à l'origine de l'émission de mercure sont effectivement possibles en conditions naturelles d'ensoleillement, comme l'a montré l'utilisation de filtres recréant la distribution spectrale du soleil. Dans l'hypothèse d'une photodissociation directe des complexes divalents de mercure, un changement dans les fenêtres de longueurs d'onde disponibles pourra activer le transfert de charge ligand-métal pour des complexes de natures chimiques différentes (Langmuir et Hayon, 1967; Horváth et Vogler, 1993; Kunkely *et al.*, 1997). Dans le cas d'une réduction par un composé issu d'une réaction photochimique (réduction photo-initiée), le rendement quantique de cette dernière réaction doit permettre une production plus efficace du réducteur vers les courtes longueurs d'onde. A notre connaissance, seul le radical $HO_2^{\cdot}$ est assez puissant pour réduire le mercure divalent Hg(II) indépendamment de sa spéciation (Lin et Pehkonen, 1999a). Il est produit majoritairement dans la troposphère et dans le manteau neigeux par la photolyse du formaldéhyde (HCHO) (Sumner et Shepson, 1999; Finlayson-Pitts et Pitts, 2000). D'après la figure VII.7 ci-contre, le rendement quantique de la réaction (1) conduisant à la formation de $HO_2^{\cdot}$ est supérieur aux courtes longueurs d'onde (maximum vers 300 nm), favorables à l'émission de Hg°.

Un flux de photons plus important accroît également l'intensité d'émission de Hg°. La réaction photochimique est également fonction du nombre de photons présents (et de leur énergie) qu'elle soit directe (photodissociation) ou qu'elle passe par la production d'un intermédiaire comme $HO_2^{\cdot}$.

Il est cependant difficile de tirer des conclusions définitives sur ces observations en sachant que l'adjonction d'un filtre à la lampe modifie la valeur de l'intensité de l'irradiation (*cf.* figure VII.2 et paragraphe VII.2.1.c). Le flux actinique est certainement un paramètre plus adapté pour étudier la dépendance de ces réactions vis-à-vis de la quantité réelle de photons atteignant la molécule considérée. Ce flux actinique va dépendre fortement des caractéristiques physiques mais aussi chimiques du manteau neigeux (Peterson *et al.*, 2002). D'autre part, les réflexions sur les parois de la chambre viennent perturber ce flux actinique dans des proportions qui nous sont inconnues. C'est là une différence notable par rapport aux conditions expérimentales rencontrées sur le terrain.

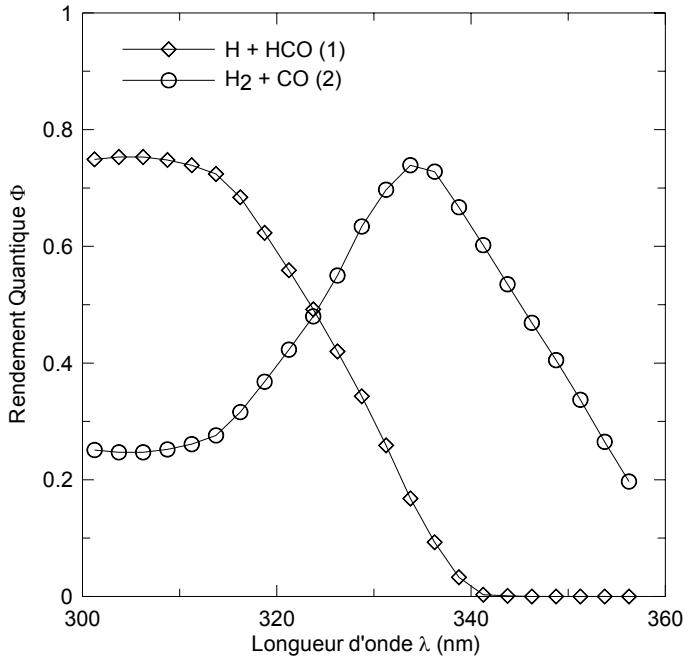


Figure VII.7 *Rendements quantiques des deux voies de photolyse (réactions (1) et (2)) du formaldéhyde (HCHO) en fonction de la longueur d'onde d'irradiation à température et pression ambiantes (données sources : DeMore et al., 1997).*

VII.3.2.b Influence de la composition chimique de la neige

♦ *Maxima de production et épuisement des réactifs*

Le graphe suivant (figure VII.8) présente les flux de mercure gazeux pendant des périodes d'irradiation (sans filtre) et d'obscurité pour les neiges du GKSS et d'Antarctique. Une expérience similaire pour la neige des Alpes est reportée sur la figure VII.6 (p.175). Pour les trois neiges irradiées, on observe de manière générale que le flux de mercure atteint un maximum après un certain temps. Cette durée dépend directement du temps de renouvellement de l'air dans la chambre au débit considéré. Ensuite, le flux décroît suivant une tendance que nous allons décrire dans les paragraphes suivants. Ce comportement est bien illustré pour la neige du GKSS (figure VII.8, courbes de droite) et des Alpes (figure VII.6), mais cela est moins évident pour la neige d'Antarctique (figure VII.8, courbes de gauche). La neige du GKSS est à l'origine des flux d'émissions de mercure gazeux les plus importants, suivie par la neige alpine et enfin la neige antarctique.

En supposant que les réactions photochimiques soient à leur régime maximal dans nos conditions expérimentales (température fixée, longueurs d'onde et irradiation constantes), la

composition chimique de la neige en réactifs semble être un facteur limitant des flux d'émission de Hg°. Soit le contenu en complexes réactifs de mercure divalent dans la neige s'épuise, soit le réducteur potentiel de Hg(II) s'épuise. Cette deuxième hypothèse est peu probable en sachant que le mercure est un composé très minoritaire aussi bien en phase gazeuse dans l'atmosphère (~0,2 pptv) que dans la neige (concentrations entre 1 et 100 pg/g). A titre de comparaison, prenons HCHO qui est une source parmi tant d'autres de radicaux $HO_2^{\bullet}$. Ce composé est présent à des concentrations voisines de 0,2 ppbv pour l'air de la neige et à des concentrations de l'ordre du ng/g dans les neiges du Groenland (Hutterli *et al.*, 1999).

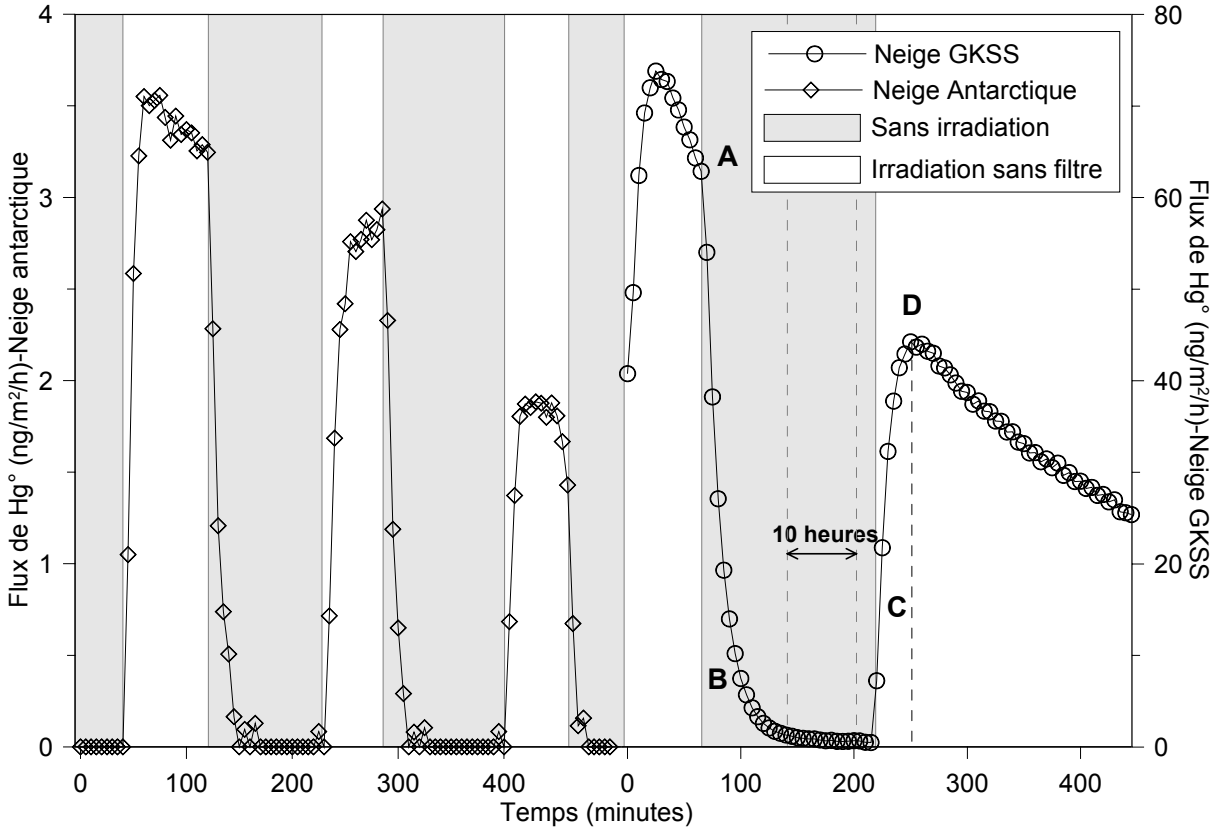


Figure VII.8 *Flux de mercure gazeux (ng/m²/h) mesurés pendant des périodes d'irradiation (en blanc) et d'obscurité (en gris) pour la neige du GKSS (○) et la neige antarctique (◇). L'intervalle de temps entre chaque mesure est de 5 minutes. Les débits d'air utilisés sont de 4,3 l/min pour la neige du GKSS et de 5 l/min pour la neige antarctique. La température de la neige est maintenue constante pendant les expériences.*

Le facteur limitant de la production de Hg° par la neige est certainement son contenu en mercure divalent réactif. La neige la plus concentrée en mercure divalent produira un flux plus important de mercure élémentaire gazeux. Cette logique semble respectée puisque la neige du GKSS est de loin celle qui produit le plus de mercure. Mais la composition chimique

des neiges n'est pas entièrement dictée par leur origine. Le protocole et la durée de conservation des échantillons, mais aussi leur temps d'exposition à la lumière avant leur collecte affectent la composition chimique de la neige. Ce dernier facteur rend difficile la comparaison des 3 neiges sur leur potentiel à produire du mercure. En effet, la neige antarctique a été exposée à l'irradiation solaire pendant une longue période (au moins 6 mois) avant d'être abritée des rayons solaires ultraviolets par la couche suivante. La neige alpine est relativement fraîche mais a été exposée quelques heures au rayonnement solaire. Ainsi, si la neige antarctique est celle produisant les flux d'émissions les plus faibles, est-ce en raison de sa faible concentration probable en mercure divalent (*e.g.* Dick *et al.*, 1990) ? Ou ce dernier a-t-il déjà été transformé avant la collecte en mercure élémentaire gazeux lors de l'exposition de la neige au soleil ? Une partie de la réponse sera bientôt donnée par l'analyse en mercure de cette neige, ce qui est dans la continuité directe de ces travaux.

♦ *L'épuisement des réactifs est-il un phénomène irréversible ?*

L'épuisement des réactifs de la neige – le mercure divalent réactif probablement – au cours des irradiations nous amène à effectuer la comparaison avec les phénomènes observés sur le terrain à Kuujjuarapik/Whapmagoostui (Canada). En effet, dans ces manteaux neigeux, le maximum de production de Hg° se situe au maximum d'irradiation et la décroissance du flux de mercure est directement liée à la décroissance de l'irradiation. De plus, la production observée le lendemain peut être du même ordre de grandeur voire supérieure à celle de la veille (*cf.* article 5, p.141). Contrairement aux expériences réalisées ici, les réactifs ne semblent pas s'épuiser. D'une part, les conditions d'irradiation divergent entre les deux types d'expérience. Dans la chambre, nous utilisons un régime d'irradiation toujours maximal avec des longueurs d'onde parfois inférieures à celles existant à la surface du globe. Sur le terrain par contre, l'intensité radiative varie lentement en fonction de l'angle zénithal notamment. D'autre part, le réservoir de Hg^{2+} présent au Canada est infini à l'échelle de notre chambre à flux. En effet, la neige irradiée dans ces expériences ne contient que quelques dizaines à quelques milliers de ng de mercure (*cf.* VII.3.2.e). Mais en irradiant le manteau neigeux de façon permanente et à une intensité maximale, on peut imaginer que l'on épuise le contenu en mercure divalent réactif d'un manteau neigeux réel.

Finalement, une différence majeure entre les expériences de laboratoire et de terrain est la possibilité offerte au manteau neigeux au Canada de se réapprovisionner en mercure par ses échanges avec l'atmosphère. En l'absence de précipitations, le réapprovisionnement du

manteau en mercure divalent peut intervenir de deux manières. Le mercure élémentaire est soit oxydé à l'intérieur du manteau neigeux comme nous l'avons observé au Groenland et au Canada, soit des espèces divalentes gazeuses ou particulaires sont déposées par voie sèche sur les surfaces de neige. Au cours de nos expériences de laboratoire, nous n'avons pas mis en évidence de phénomènes d'oxydation du Hg° dans l'air de la neige. En fait, les concentrations de mercure gazeux dans l'air interstitiel au fond du manteau neigeux variaient comme celles mesurées en sortie de chambre. Elles étaient cependant supérieures car l'air interstitiel de la neige (et le mercure qui y est libéré) est balayé moins efficacement par le flux d'air pour les raisons évoquées au paragraphe VII.3.1.a. S'il y a eu des phénomènes d'oxydation, ils étaient mineurs et masqués par la réduction. Par ailleurs, l'air approvisionnant la chambre étant purifié, les apports par un dépôt sec de mercure sont limités.

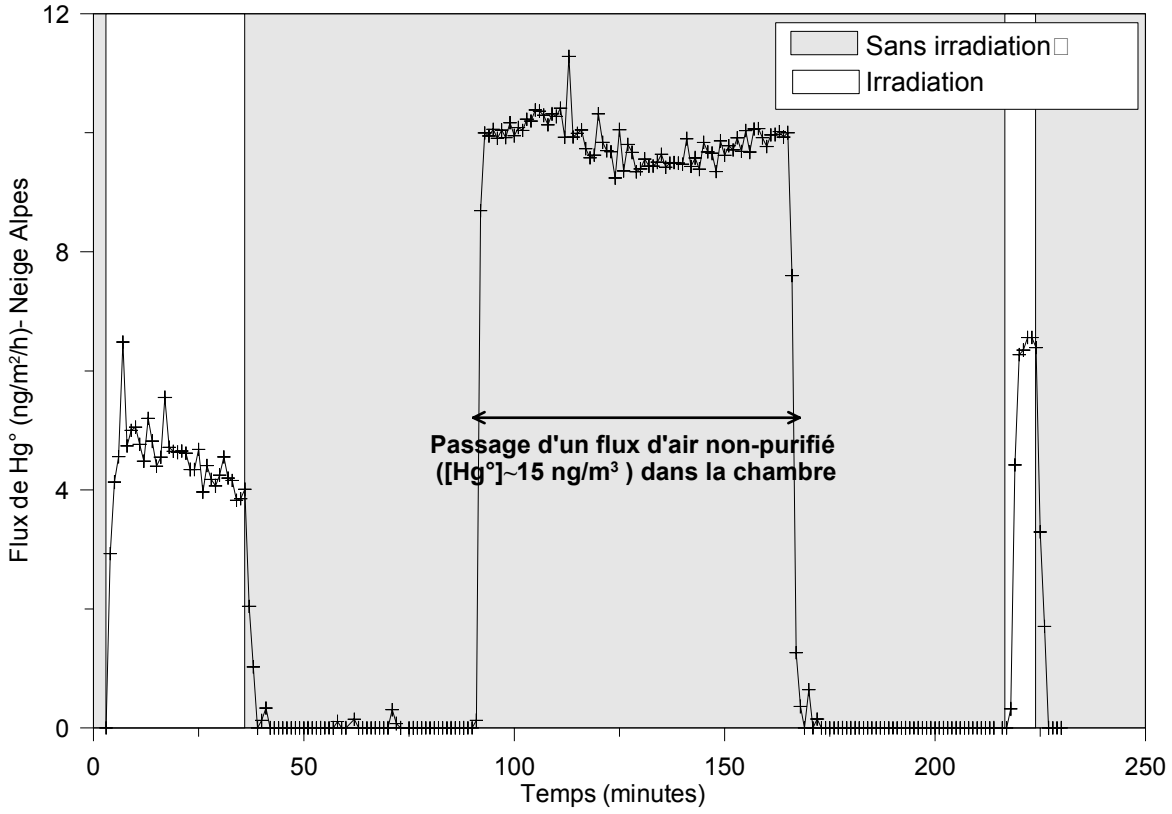


Figure VII.9 *Flux de mercure gazeux (ng/m²/h) mesurés pendant des périodes d'irradiation (en blanc) et d'obscurité (en gris) pour la neige des Alpes. Entre les deux périodes d'irradiation, un flux d'air de la pièce non purifié alimente la chambre. Les points reportés sur le graphe au cours de cette période ne représentent pas les flux provenant de la neige mais l'illustration du passage de l'air contaminé en mercure. L'intervalle de temps entre chaque mesure est de 5 minutes.*

Ces deux aspects excluent donc un réapprovisionnement de ce manteau en réactifs. Une expérience réalisée sur la neige des Alpes et illustrée sur la figure VII.9 nous a cependant permis de supposer l'existence des dépôts secs de mercure. Nous avons exposé pendant 6 heures le manteau neigeux à un flux d'air continu non purifié provenant de la pièce et présentant des concentrations assez importantes en mercure (~15 ng/m^3). L'expérience d'irradiation réalisée par la suite montre un flux maximum supérieur à celui observé lors de la première irradiation. Il semblerait donc que le passage d'air concentré en mercure ait rechargé le manteau. Pour s'en assurer, il faudrait mesurer de manière précise le contenu en Hg(II) présent dans l'air de la pièce et en sortie de chambre.

VII.3.2.c Vitesse de production de mercure gazeux par le manteau neigeux irradié

Les courbes de décroissance du flux pour la neige du GKSS irradiée (figure VII.8) permettent d'étudier la cinétique de production de Hg° dans ce manteau neigeux. Les courbes de production de Hg° lors des deux expériences sont très bien approchées (R^2=0,98, n=9 et R^2=0,99, n=37) par une loi cinétique globale d'ordre 1 du type :

$$(2) \qquad [Hg_t] = [Hg_{t=0}] \times \exp(-k \cdot t),$$

où $[Hg_t]$ est la concentration en Hg° (ng/m^3) dans l'air à l'instant t (h) ;
$[Hg_{t=0}]$ la concentration initiale en Hg° (ng/m^3) dans l'air ;
k la constante globale de vitesse (h^{-1}).

Nous obtenons pour les deux expériences d'irradiation des constantes de l'ordre de 0,17±0,02 et 0,23±0,02 h^{-1} et des temps de demi-vie entre 3 et 4,5 heures. Ces valeurs sont inférieures à la vitesse de production de Hg° par la photolyse directe de $Hg(OH)_2$ en phase aqueuse (Xiao *et al.*, 1994). Ces expériences réalisées dans un réacteur avec des concentrations élevées de mercure donnent une constante de 0,432 h^{-1}. Par contre, Zhang et Lindberg (2001) obtiennent des constantes moyennes proches de 0,2 h^{-1} (entre 0,1 et 0,3 h^{-1}) pour la production de Hg° dans des échantillons d'eau douce soumis à l'irradiation solaire. Lalonde *et al.* (2002) proposent des temps de demi-vie de 0,7 ± 0,5 h pour la production de mercure dans des échantillons de neige irradiée. Ces valeurs découlent des mesures de concentration en mercure élémentaire gazeux dissous (DGM ou Dissolved Gaseous Mercury) effectuées sur 3 échantillons de neige dans le cas d'une cinétique d'ordre zéro.

Ensuite, en raisonnant de la même manière sur les neiges des Alpes et d'Antarctique, l'approximation d'une loi cinétique d'ordre 1 (équation (2)) est grossière pour les courbes de

productions de Hg°. En effet, les valeurs des concentrations mesurées dans la chambre sont beaucoup plus dispersées, et les coefficients de corrélation linéaire calculés sont de 0,6 (n=30) et de 0,8 (n=13) respectivement. Avec une loi cinétique d'ordre global 1, les constantes sont de 0,1 h^{-1} environ (temps de demi-vie de l'ordre de 7-8 heures). Ajoutons que ces courbes de production sont également bien approchées par des lois cinétiques d'ordre 0 ou d'ordre 2.

Il est donc assez difficile de comparer ces valeurs de constantes à celles existant dans la littérature car les conditions expérimentales sont très différentes. Elles nous renseignent de manière qualitative sur les vitesses respectives des réactions, mais ne nous donnent que peu d'informations sur la véritable nature des réactions. Elles nous suggèrent seulement que plusieurs réactions agissent en parallèle probablement. Ainsi, selon la neige considérée et sa spéciation en complexes de mercure, plusieurs réactions seront possibles ayant des vitesses de réactions et des ordres différents.

VII.3.2.d La production de mercure gazeux dans l'obscurité

Lorsque l'on stoppe l'irradiation, le flux diminue et atteint, après un certain temps, des valeurs proches de la limite de détection de l'appareil (par exemple : zone B, figure VII.8). Bien sûr, le temps d'inertie dû au volume de la chambre et de la diffusion de l'air dans le manteau neigeux explique en partie cette décroissance non immédiate du flux. Mais, sans aucun doute, une production de mercure élémentaire et donc la présence de réactions chimiques subsistent après l'arrêt de l'irradiation. Pour s'en convaincre, il suffit d'observer le cas de la neige du GKSS et des deux expériences d'irradiation successives (figure VII.8, courbes de droite). Au moment où l'on stoppe l'irradiation, la concentration en mercure dans la chambre est de 49 ng/m^3 (point A, figure VII.8). La période d'obscurité est maintenue pendant 10 heures environ, pendant lesquelles les flux de mercure sont effectivement nuls. 35 minutes après le début de la deuxième irradiation (point D), nous atteignons une concentration maximale de seulement 34 ng/m^3 qui va décroître par la suite.

La différence de 15 ng/m^3 entre cette valeur maximale (D) et la dernière valeur mesurée lors de la première irradiation (A) provient soit de l'émission de mercure pendant les 35 premières minutes nécessaires pour atteindre le maximum (zone C, figure VII.8), soit de l'émission de mercure après l'arrêt de l'irradiation pendant la phase de décroissance (zone B). Cependant, ces premières 35 minutes ne peuvent à elles seules expliquer cette différence. En effet, si nous avions prolongé la première expérience d'irradiation de 35 minutes, nous

aurions obtenu une concentration de l'ordre de 43-44 ng/m^3 (ce calcul est effectué en utilisant l'équation (2) avec les vitesses de réactions déduites). De plus, pour atteindre les niveaux observés lors de la deuxième irradiation, il eut fallu poursuivre la première irradiation pendant 100 minutes supplémentaires au moins. A l'évidence, la décroissance lors de l'arrêt de l'irradiation n'est pas un phénomène purement dynamique lié à la configuration de la chambre, mais aussi la manifestation d'une réaction qui se poursuit dans l'obscurité.

Pour la neige antarctique, ce phénomène est visible mais pas aussi distinctement (figure VII.8, courbes de gauche). Si, nous notons effectivement une décroissance des maxima au cours des expériences successives d'irradiation, lors de la deuxième irradiation cependant, les flux augmentent à nouveau pour atteindre des valeurs presque équivalentes aux valeurs de l'expérience précédente.

La neige alpine semble observer les mêmes tendances, mais la faible durée de certaines expériences et la variabilité existant parfois entre chaque mesure sont des facteurs d'incertitude à prendre en considération.

Par conséquent, nous pensons que la réduction de Hg(II) dans la neige est initiée par les longueurs d'onde dans l'ultraviolet et qu'elle peut se poursuivre, pendant un certain temps, dans le noir. Nous estimons que la réduction de Hg(II) dans le noir pourrait persister environ 100 minutes après l'arrêt de l'irradiation. Les travaux récents de Lalonde *et al.* (2003) font part d'observations analogues obtenues au cours d'expériences de laboratoire portant sur des échantillons de neige collectés.

Ainsi, l'existence unique de la photodissociation de complexes de mercure est compromise par ces expériences. Si cette éventualité est toujours possible en présence d'irradiation, ce n'est pas la seule réaction existant dans la neige. En présence de lumière, soit seule la photodissociation existe – ce qui est peu probable – soit elle est associée à d'autres processus (réduction photo-initiée). Dans l'obscurité, la réduction de complexes de mercure divalents par les réactifs produits photochimiquement au cours de l'irradiation antérieure de la neige est une hypothèse réaliste. Les réactifs tels que $HO_2^{\cdot}$ n'étant plus produits, ils seront consommés peu à peu dans le noir.

VII.3.2.e Localisation des réactions

♦ *Réactions à la surface du manteau neigeux*

Les rayonnements UV sont une condition nécessaire aux réactions photochimiques mises en évidence. Dans la neige, la lumière interagit avec les grains de neige en étant absorbée et diffusée. L'importance des deux processus change selon la longueur d'onde considérée. Les rayons infrarouges sont beaucoup plus absorbés qu'ils ne sont diffusés. Pour les rayonnements visibles et UV, l'absorption de la lumière par la neige est faible et la diffusion prédomine. Dans ce cas, les diffusions multiples accroissent le parcours effectif d'un photon dans le manteau neigeux, augmentant ainsi la probabilité pour qu'il soit absorbé. La profondeur à laquelle la lumière pénètre dans la neige est ainsi dictée par la prédominance d'un processus (*i.e.* absorption ou diffusion) sur l'autre. De ce fait, la pénétration de rayons UV_B est limitée aux premiers centimètres du manteau neigeux. King et Simpson (2001) estiment ainsi que 85% des réactions photochimiques se déroulent dans les 10 premiers centimètres. Toutefois, ce qui est valable pour un manteau donné ne l'est pas forcément pour les autres. En effet, les propriétés optiques diffèrent entre les manteaux neigeux suivant leur contenu en eau, la présence d'impuretés, ou encore la taille et la forme des grains de neige (Warren, 1982). Dans nos conditions expérimentales, la lampe ne recrée que 1/3 du spectre solaire (par rapport à l'ensoleillement de juin à 54°N) en terme de flux de photons, il est donc vraisemblable que nos réactions seront limitées aux premiers centimètres de neige.

Si l'on regarde le flux émis pour la neige du GKSS irradiée (figure VII.3, courbes de gauche, p.171), on observe qu'il décroît après avoir atteint son maximum, indiquant que l'on épuise l'un des réactifs (le mercure divalent vraisemblablement). La perte de mercure Γ_{Hg} (en ng) depuis le manteau neigeux vers l'atmosphère pendant l'intervalle de temps $[t_f - t_0]$ (en heures) d'irradiation est donnée par l'équation (3) suivante :

$$(3) \qquad \Gamma_{Hg}(t_0, t_f) = S \cdot \int_{t_0}^{t_f} F(C_s, Q) \cdot dt \,,$$

où S est la surface de neige irradiée (en m^2) ;

F le flux de mercure gazeux (en $ng/m^2/h$) défini par l'équation (1) et fonction de la concentration C_s en Hg° dans l'air (en ng/m^3) et du débit d'air Q (en l/min) dans la chambre.

Pour la première expérience d'irradiation de la neige du GKSS (figure VII.3, courbes de gauche, p.171), la quantité de mercure émise par le manteau est de 10 ng environ depuis

l'instant initial où l'on irradie la neige jusqu'au maximum du flux d'émission. Cette neige n'a pas été auparavant exposée à la lumière et a été par ailleurs conservée dans le noir.

Avec un réservoir de mercure divalent dans la neige compris entre 15 et 1500 ng (pour des concentrations de mercure dans la neige entre 1-100 ng/l et pour un équivalent en eau de la neige de 15 litres), il est peu probable que la production de 10 ng épuise totalement le réservoir de mercure réactif. Qui plus est, la valeur inférieure (15 ng) pour le contenu en mercure de la neige est peu réaliste pour une neige urbaine, puisqu'elle correspond à une concentration de mercure de 1 ng/l mesurée habituellement pour des neiges arctiques ou antarctiques (*e.g.* Boutron *et al.*, 1998). Par conséquent seul le contenu en mercure de la surface du manteau neigeux diminue.

De plus, nous avons réalisé une expérience en mélangeant la neige après son irradiation. Une nouvelle irradiation de la neige (dans les mêmes conditions de lumière et de température) induit une production de mercure bien supérieure (de 30%) aux niveaux précédemment mesurés. Seule la surface réagirait donc et la mobilisation des couches profondes permettrait de réactiver le processus de réaction. Mais cette expérience est unique et de faible durée. De plus, il est nécessaire d'ouvrir la chambre à flux pour mélanger le manteau. Au cours de cette manipulation, nous pouvons donc alimenter le manteau neigeux en mercure par un apport de l'atmosphère de la pièce.

♦ *Siège des réactions*

Que ce soit pour les réactions impliquant le mercure ou pour d'autres composés présents dans un manteau neigeux, le siège de ces réactions est très mal connu. Des études cinétiques des réactions dans un manteau neigeux sont donc problématiques car on ignore si elles se déroulent en phase gazeuse, en phase aqueuse ou aux interfaces solide/gaz, solide/liquide, etc.

Les cinétiques connues pour des réductions du mercure en phase aqueuse sont trop lentes pour expliquer la rapidité des réactions que nous observons. De plus, la photodissociation n'est pas la seule voie de réduction du Hg(II). La neige doit donc catalyser ces réactions pour qu'elles soient possibles.

A température négative, des couches d'eau dites quasi liquides existent à la surface des cristaux de glaces (Döppenschmidt et Butt, 2000). Ces surfaces désordonnées à mi-chemin entre l'eau liquide et la glace jouent assurément un rôle important dans la chimie atmosphérique (Dash *et al.*, 1995). Elles auraient en effet des propriétés catalytiques pour les réactions chimiques (Takenaka *et al.*, 1992). Sumner et Shepson (1999) suggèrent aussi que la

photolyse de HCHO dans le manteau neigeux conduit à une production de radicaux $HO_2^{\cdot}$ réagissant à leurs tours dans ces couches quasi liquides de surface. Il est donc envisageable que la réduction de Hg(II) par $HO_2^{\cdot}$ par exemple soit catalysée dans ces couches quasi liquides.

Les réactions chimiques sont accélérées ou facilitées par catalyse hétérogène. C'est notamment le cas de la réaction HOCl + HCl assez lente en phase gazeuse. La présence de surfaces de glace rend cette réaction rapide (Molina *et al.*, 1987), car l'interaction du composé gazeux avec la surface tend à abaisser les barrières énergétiques à franchir dans le cas d'une réaction en phase gazeuse (Zhou et Liu, 2000). Les manteaux neigeux, par l'intermédiaire des grains de neige qui les composent, offrent des surfaces d'échanges importantes (solides ou quasi liquides) pour ces réactions. Des complexes de mercure du type $HgCl_2$ pourront donc interagir avec les surfaces de glace en formant des liaisons hydrogènes entre les complexes et la glace (chimisorption). Ces liaisons rendront la réduction, c'est-à-dire le transfert d'électrons par $HO_2^{\cdot}$ plus énergétiquement favorable.

Nos connaissances sur la réactivité du mercure dans un manteau neigeux sont à leurs débuts et le support de ces réactions est mal défini. De multiples possibilités sont à examiner comme la présence de phases quasi liquides et de phénomènes catalysés par les grains de neige ou encore la présence d'impuretés (comme Fe(III) et les acides organiques ; Zhang et Lindberg, 2001) afin d'expliciter les réductions du mercure dans un manteau neigeux.

VII.4 Conclusions

L'exposition d'un manteau neigeux à la lumière solaire induit, de manière rapide, une production de mercure élémentaire gazeux. Les expériences réalisées ici affirment, après nos observations au Canada, que le manteau neigeux est bien le siège de réactions photochimiques. Nous montrons que la photodissociation n'est pas la seule voie de production de Hg°. En effet des réactions de réductions par l'intermédiaire de composés photochimiquement produits (les radicaux $HO_2^{\cdot}$ par exemple) existent, ce qui confirme les hypothèses formulées pour un manteau neigeux au Canada. De plus, ce mécanisme est une des principales explications à la réduction active observée pendant une centaine de minutes dans l'obscurité.

Les réactions photochimiques sont favorisées en présence de rayonnements UV_B, mais l'intensité d'irradiation et la composition chimique de la neige sont aussi des facteurs

influençant la production de Hg°. En revanche, l'existence d'une désorption importante de Hg° par un échauffement du manteau est ici écartée, ce qui valide nos interprétations faites sur le terrain.

Ainsi, ces expériences permettent d'éclairer certaines de nos observations du Canada et du Groenland : l'existence d'une production rapide induite par la lumière, la possibilité de réduction photo-initiée, l'absence de désorption importante de mercure ou encore la possibilité de réactions chimiques dans le noir. Egalement, elles montrent que la nature du manteau neigeux est un facteur essentiel dans les émissions de mercure. Ainsi, toutes les neiges expérimentées au cours de ce travail ou au cours des campagnes réagissent de manières diverses. Il est donc difficile de généraliser ces résultats pour les appliquer à un manteau neigeux quelconque. Toutefois, les productions de mercure dans les neiges du Canada, du Groenland mais aussi dans les neiges d'Antarctique conduisent à des flux proches du $ng/m^2/h$.

La simulation de la production de mercure et la preuve que des réactions de photoréduction existent, sont deux grandes satisfactions concernant ces expériences. Cependant, nous n'avons pas été capables de recréer les conditions nécessaires à la consommation de mercure élémentaire gazeux par un manteau neigeux (*cf.* article 2) et donc de mettre en évidence des phénomènes d'oxydation. Rappelons cependant que les flux en mercure issus de cette consommation sont extrêmement faibles (de l'ordre du $pg/m^2/h$) et de ce fait, difficilement décelables dans nos conditions expérimentales. Sans doute, la microphysique de la neige et sa composition chimique sont deux paramètres que l'on devra mieux reproduire pour observer les phénomènes d'oxydation dans cette chambre.

Enfin, si les avancées dans nos connaissances sur la réactivité du mercure dans la neige sont importantes, de nombreuses zones d'ombre subsistent sur la nature exacte de ces réactions, les réactifs impliqués et le support de ces réactions. Etant donné les perspectives réelles offertes par cette chambre de simulation, les travaux futurs devraient améliorer notre compréhension de la dynamique du mercure dans un manteau neigeux.

Conclusions et perspectives

Au cours de ce travail, nous avons démontré que le manteau neigeux est le siège d'une réactivité importante du mercure. Des méthodes d'investigation originales ont été développées dans cette thèse afin de mesurer les espèces gazeuses de mercure dans l'air d'un manteau neigeux à différentes profondeurs. Les expériences de terrain réalisées grâce à ces outils nous ont donné l'opportunité d'observer en temps réel les phénomènes actifs conduisant à des transformations chimiques du mercure dans la neige. Nous avons ainsi mis en évidence et quantifié les transferts de mercure entre la neige et l'atmosphère puis la neige et les eaux de fonte. Par ailleurs, l'utilisation d'une chambre de simulation recréant un système air-neige nous a de plus permis d'approfondir ces observations en discriminant en laboratoire les paramètres clefs responsable de la réactivité naturelle de ce composé.

Que ce soit sous différentes latitudes ou à diverses périodes de l'année, le manteau neigeux joue un rôle important au sein du cycle global du mercure. Il se comporte aussi bien comme un puits de mercure atmosphérique ou comme une source de mercure vers l'atmosphère et les autres milieux. Il constitue finalement un réservoir transitoire à l'origine du transfert de polluants, ici le mercure et sa spéciation, entre l'atmosphère et les écosystèmes. Cette thèse met en évidence trois aspects majeurs sur ce rôle du manteau neigeux dans le cycle global du mercure.

Premièrement, le manteau neigeux accumule du mercure divalent par la transformation de sa forme atmosphérique élémentaire. Cette consommation conduit à des flux d'incorporation de mercure atmosphérique de l'ordre de plusieurs $pg/m^2/h$. Le phénomène est parfaitement visible au lever de soleil polaire au Groenland où les concentrations en mercure élémentaire gazeux dans l'air de la neige sont inférieures à celles dans l'atmosphère et décroissent exponentiellement avec la profondeur. Ainsi à 40 cm de profondeur, les concentrations dans l'air de la neige ne représentent plus que le tiers des valeurs mesurées dans l'atmosphère (1,5 ng/m^3). Au fond du manteau neigeux (120 cm), elles ne sont seulement que de 0,1 ng/m^3 environ.

Si des phénomènes physiques d'adsorption ont d'abord été postulés, ils ont été définitivement écartés. Ils allaient d'une part à l'encontre des variations de température

observées et des pressions partielles de Hg° calculées dans le manteau neigeux. D'autre part, les expériences en chambre de simulation ont levé toute ambiguïté en montrant que le mercure élémentaire s'adsorbait faiblement sur les grains de neige.

Malgré la faible réactivité atmosphérique du mercure élémentaire gazeux, seules des réactions chimiques expliquent ces observations surprenantes. En s'appuyant sur l'existence d'une réactivité unique et très rapide du mercure élémentaire dans les atmosphères polaires au printemps lors des « Mercury Depletion Events (MDE) » (Schroeder *et al.*, 1998), sur l'existence de profils décroissants en ozone mesurés dans l'air de la neige polaire (Albert *et al.*, 2002) et sur les cinétiques rapides des réactions entre Hg° et certains radicaux halogénés (Ariya et al., 2002), nous pensons que le mercure élémentaire gazeux sera rapidement oxydé dans la neige. Ce mécanisme, proche de celui des MDE, impliquerait la présence d'espèces halogénées très oxydantes comme les radicaux $Br^{\cdot}$ et $BrO^{\cdot}$. Assurément, les surfaces neigeuses sont amenées à jouer un rôle important en catalysant ces réactions.

Deuxièmement, le manteau neigeux agit comme une source de mercure atmosphérique en transférant le mercure contenu dans la neige vers l'atmosphère. Au Canada par exemple, les concentrations en mercure gazeux mesurées à 40 cm de profondeur dans l'air de la neige en milieu de journée sont 2 à 3 fois supérieures aux niveaux atmosphériques. Les flux issus de cette production sont de plusieurs $ng/m^2/h$.

La production de mercure élémentaire gazeux pendant la journée résulte de la photoréduction des espèces divalentes du mercure contenues dans la neige de surface. En effet les expériences de laboratoire nous montrent que la photoréduction est favorisée pour des longueurs d'ondes ultraviolettes très énergétiques et pour des intensités radiatives plus fortes. En outre, ce mécanisme dépend sensiblement de la composition chimique et des propriétés microphysiques du manteau neigeux. Par ailleurs, les espèces divalentes du mercure ne seront pas uniquement photodissociées, mais elles seront aussi réduites par des composés produits par des réactions photochimiques. Nos investigations nous ont conduits à envisager les radicaux $HO_2^{\cdot}$, qui sont à ce jour les seuls réducteurs connus et efficaces de Hg(II) à l'origine de ces réductions photo-initiées. De telles réactions seraient de plus susceptibles de se poursuivre pendant un certain temps dans l'obscurité.

Enfin, le début de la fonte du manteau neigeux est un moment crucial dans le transfert du mercure vers les autres réservoirs. D'une part, les phénomènes de production de Hg° dans la neige sont fortement amplifiés aux premiers instants de fonte. En effet, des concentrations

proches de 20 ng/m^3 sont mesurées dans l'air de la neige de surface. D'autre part, le contenu en mercure de la neige se trouve soudainement diminué avec le début de la fonte des neiges. Les 10 premiers centimètres du manteau perdent en une journée entre 70 et 90% du mercure divalent qu'ils contenaient. Cette perte est estimée entre 50 et 70% dans les 40 premiers centimètres de neige sur une période de 8 jours.

Ainsi, le mercure n'est pas un élément inerte dans la neige : il est impliqué dans une dynamique d'échanges et de réactivité. Il fait partie d'un vaste cycle de réactions d'oxydoréductions dans lequel de nombreuses autres espèces chimiques participent. Selon les conditions environnementales (irradiation, nature de la neige, etc.), l'oxydation ou la réduction prédomineront donnant au manteau neigeux soit le rôle de puits, soit celui de source de mercure.

Nos études, effectuées sur des périodes relativement courtes, portent sur des manteaux neigeux polaires particuliers. Elles ne sauraient donc être généralisées à toutes les surfaces neigeuses de la planète et notamment aux manteaux neigeux alpins. Pourtant, malgré la grande diversité des neiges étudiées, nous avons observé des comportements et des processus de réactivité communs à ces neiges. Pour des neiges polaires (Groenland, Canada, Antarctique), nous avons noté que les flux d'émission mesurés ou calculés sont en réalité proches (~ng/m^2/h). Il en va de même pour les profils verticaux de consommation en mercure dans l'air de la neige au Groenland et au Canada qui présentent de fortes analogies. Un point commun à tous ces manteaux est leur origine côtière. Par conséquent, les neiges ont une composition chimique fortement influencée par les apports de sels marins, qui produisent des espèces radicalaires halogénées. Ces espèces jouent certainement un rôle fondamental dans la réactivité du mercure dans la neige par notamment l'oxydation de Hg°.

La neige comme puits, comme source, comme réservoir transitoire de mercure, ne doit pas nous faire oublier les liens étroits qu'elle possède avec l'atmosphère et les écosystèmes, car ses rôles multiples ont des conséquences directes sur ces milieux.

Dans nos conditions expérimentales de terrain, les flux résultant des échanges gazeux à l'interface air/neige en mercure sont relativement faibles, de quelques ng/m^2/h au plus. Ainsi, sur la période de temps couvrant nos expériences, l'influence du manteau neigeux sur le contenu du réservoir atmosphérique est peu importante. Y compris au début de la fonte des neiges lorsque les flux deviennent plus importants (entre 1,5 et 6,5 ng/m^2/h), il est peu probable que les concentrations atmosphériques de mercure soient modifiées par les flux

d'échanges air-neige. Il en découle que lors des épisodes de fonte, 15% au mieux du mercure présent dans le réservoir neigeux sera réémis vers l'atmosphère. Le reste sera rejeté dans les eaux de fonte. Le mercure présent dans ces eaux sera sous une forme divalente facilement assimilable par les organismes vivants, et qui pourra par conséquent s'intégrer rapidement aux écosystèmes. Ainsi, la fonte saisonnière des neiges pourrait initier un afflux massif de mercure dans les écosystèmes, d'autant plus important dans les régions polaires où les surfaces de neige sont enrichies par les MDE. Les conséquences de la fonte seraient également préoccupantes dans les zones alpines où la neige conditionne une bonne partie de nos réserves d'eau douce. Enfin, en imaginant que d'autres parties de la cryosphère soient amenées à disparaître dans le cadre d'un réchauffement climatique global, nous aurions à faire face à des apports accrus de polluants comme le mercure dans les écosystèmes.

Si la réactivité du Hg dans la neige ne modifie par forcément à l'échelle étudiée le réservoir atmosphérique de mercure, son rôle dans la chimie atmosphérique n'est pas à sous-estimer. Nous avons vu dans la neige l'existence de réactions rapides et improbables dans l'atmosphère. Le manteau neigeux offre un lieu réactionnel privilégié pour les espèces atmosphériques du Hg : il fournit à la fois les réactifs et surtout les surfaces (comme les couches quasi liquides) permettant de catalyser les réactions chimiques. La couverture neigeuse de notre planète étant importante, il faut donc en tenir compte dans le cycle atmosphérique du mercure. La neige pourrait être le milieu dans lequel de nombreuses réactions atmosphériques sont rendues possibles, y compris peut-être les réactions à l'origine des « Mercury Depletion Events ».

Enfin, nos travaux mettent en évidence des implications concernant l'interprétation des archives glacières de notre planète. En effet, nous avons vu que la composition chimique en mercure dans la neige n'est pas figée. Un échantillon de neige peut même perdre une bonne partie de l'information chimique originelle par des réactions photochimiques. Dans ce cas, l'interprétation des concentrations en mercure dans des carottes de glace s'avère donc plus complexe que prévue : il faudrait savoir dans quelle mesure l'information chimique a été modifiée au cours du temps. Ce travail donne ainsi une première approche sur des artefacts à prendre en compte pour l'interprétation des données en mercure des carottes de glace. C'est là une première étape qui devra être poursuivie si l'on veut un jour développer la fonction de transfert du mercure depuis l'atmosphère vers la neige, et relier les concentrations dans les carottes à celles présentes dans la neige et dans l'atmosphère au moment de la précipitation. Seules des études portant sur une colonne complète atmosphère-manteau neigeux-névé-glace pourront réellement apporter ces informations manquantes.

Nous envisageons à l'avenir de mesurer directement le mercure élémentaire gazeux dans les bulles d'air piégées dans la glace, ce qui représente un challenge analytique important. L'objectif sera d'atteindre les niveaux atmosphériques de Hg° correspondant à la période préindustrielle pour avoir une idée précise des flux naturels de cette espèce. De plus, sur des périodes plus anciennes et compte tenu de sa volatilité, le mercure élémentaire pourrait être un candidat comme paléo-thermomètre atmosphérique.

D'autres perspectives découlent naturellement de ces travaux. Pour véritablement définir le rôle du manteau neigeux et son implication dans le cycle atmosphérique, il est indispensable de mener à bien, sur site et sur une année complète, des études sur la spéciation du mercure dans la neige. Nous pourrons alors préciser les flux globaux annuels de transfert en mercure entre les différents compartiments (neige, atmosphère, eaux de fonte) et donc suivre l'évolution du stock mercuriel de la neige. Par ailleurs, le choix du site nous paraît également primordial, puisque nous devons préciser si la réactivité du mercure est liée aux régions côtières. Des sites polaires comme Summit (Groenland) ou Dome Concordia (Antarctique) devraient éclairer ce point et en même temps contribuer à une amélioration de nos connaissances sur les fonctions de transfert du mercure.

La fonte des neiges semble jouer un rôle important dans la contamination en mercure des écosystèmes. Nous devons poursuivre des recherches pour déterminer si cet afflux de mercure est observé dans tous les manteaux neigeux et si le transfert du mercure vers les eaux de fonte est aussi important que nous l'avons supposé dans nos travaux. Aussi bien en régions polaires que sous nos latitudes et notamment dans les Alpes, il pourrait s'agir d'un problème écologique de taille.

Enfin, des études doivent être sans aucun doute conduites sur la réactivité du mercure au niveau microscopique. Discriminer les réactifs à l'origine des réactions du mercure et préciser leurs lieux et leurs cinétiques de réactions dans la neige sont des objectifs primordiaux pour améliorer notre connaissance sur la réactivité du mercure. De telles études en laboratoire devraient élucider la réactivité du mercure dans la neige mais nous permettraient aussi de mieux comprendre l'origine des « Mercury Depletion Events ». Pour ce faire, il serait utile de s'appuyer sur les travaux réalisés sur les nuages stratosphériques polaires et les aérosols glacés, où la chimie hétérogène des espèces halogénées a bien été étudiée.

Bibliographie

Albert, M.R., 1993. Some numerical experiments on firn ventilation with heat transfer. *Annals of Glaciology 18*, 161-165.

Albert, M.R., Grannas, A.M., Bottenheim, J., Shepson, P.B., Perron Jr., F.E., 2002. Processes and Properties of Snow-Air Transfer in the High Arctic with Application to Interstitial Ozone at Alert, Canada. *Atmospheric Environment 36*, 2779-2787.

Albert, M.R. et Shultz, E.F., 2002. Snow and firn properties and air-snow transport processes at Summit, Greenland. *Atmospheric Environment 36*, 2789-2797.

AMAP, 2002. Arctic Pollution : State of the Arctic Environment Report. *Arctic Monitoring and Assessment Program*, Oslo.

Ariya, P.A., Khalizov, A., Gidas, A., 2002. Reactions of Gaseous Mercury with Atomic and Molecular Halogens : Kinetics, Product Studies, and Atmospheric Implications. *The Journal of Physical Chemistry A 106*, 7310-7320.

Bahlmann, E. et Ebinghaus, R., 2003. Process studies on mercury fluxes over different soils with a Laboratory Flux Measurement System (LFMS). *Proceedings of the XIIth International Conference on Heavy Metals in the Environment*, Grenoble, France; Boutron, C., Ferrari, C. Eds, EDP Sciences, *Journal de Physique IV 107*, 99-102.

Bakir, F., Damluji, S.F., Amin-Zaki, L., Murtadha, M., Khalidi, A., Al-Rawi, N.Y., Tikriti, S., Dhahir, H.I., Clarkson, T.W., Smith, J.C., Doherty, R.A., 1973. Methylmercury poisoning in Iraq. *Science 181*, 230-241.

Bales, R.C., Davis, R.E., Williams, M.W., 1993. Tracer release in melting snow : diurnal and seasonal patterns. *Hydrological Processes 7*, 389-401.

Bales, R.C., Losleben, M.V., McConnell, J.R., Fuhrer, K., Neftet, A., 1995. H_2O_2 in snow, air and open pore space in firn at Summit, Greenland. *Geophysical Research Letters 22*, 1261-1264.

Barrie, L.A., Bottenheim, J.W., Schnell, R.C., Crutzen, P.J., Rasmussen, R.A., 1988. Ozone destruction and photochemical reactions at polar sunrise in the lower Arctic atmosphere. *Nature 334*, 138-141.

Bartels-Rausch, T., Jöri, M., Ammann, M., 2002. Adsorption of mercury on crystalline ice. *Annual Report 2002- Laboratory for radiochemistry and environmental chemistry-Paul Scherrer Institut*, Villigen, Switzerland.

Berg, T., Sekkeseter, S., Steinnes, E., Valdal, A., Wibetoe, G., 2001. Arctic springtime depletion of mercury as observed in the European Arctic. Presented at the *6th International Conference on Mercury as a Global Pollutant*, Minamata, Japan.

Bergan, T. et Rodhe, H., 2001. Oxidation of Elemental Mercury in the Atmosphere; Constraints Imposed by Global Scale Modelling. *Journal of Atmospheric Chemistry 40*, 191-212.

Bloom, N.S. et Crecelius, E.A., 1983. Determination of mercury in seawater at sub-nanogram per liters levels. *Marine Chemistry 14*, 49-59.

Bloom, N.S. et Fitzgerald, W.F., 1988. Determination of volatile mercury species at the picogram level by low-temperature gas chromatography with cold-vapour atomic fluorescence detection. *Analytica Chimica Acta 208*, 151-161.

Boutron, C.F. et Patterson, C.C., 1986. Lead concentration changes in Antarctic ice during the Wisconsin/Holocene transition. *Nature 323*, 222-225.

Boutron, C.F., 1990. A clean laboratory for ultra-low concentration heavy metal analysis. *Fresenius Journal of Analytical Chemistry 337*, 482-491.

Boutron, C.F., Vandal, G.M., Fitzgerald, W.F., Ferrari, C.P., 1998. A forty-year record of mercury in central Greenland snow. *Geophysical Research Letters 25*, 3315-3318.

Brosset, C. et Lord, E., 1991. Mercury in precipitation and ambient air – a new scenario. *Water Air and Soil Pollution 56*, 493-506.

Cabanes, A. 2002. Microphysique du manteau neigeux. Evolution de la surface spécifique de la neige dans les Alpes et l'Arctique. Impact sur la chimie atmosphérique. *Université Joseph Fourier-Grenoble 1*, Grenoble, France, 179 pp.

Carpi, A. et Lindberg, S.E., 1997. Sunlight-Mediated Emission of Elemental Mercury from Soil Amended with Municipal Sewage Sludge. *Environmental Science and Technology 31*, 2085-2091.

Carslaw, N., Carpenter, L.J., Plane, J.M.C., Allan, B.J., Burgess, R.A., Clemitshaw, K.C., Coe, H., Penkett, S.A., 1997. Simultaneous observations of nitrate and peroxy radicals in the marine boundary layer. *Journal of Geophysical Research 102*, 18917-18933.

Chappellaz, J., Barnola, J.-M., Raynaud, D., Korotkevich, Y.S., Lorius, C., 1990. Ice core record of atmospheric methane over the past 160,000 years. *Nature 345*, 127-131.

CITEPA, 2002. Emissions dans l'air en France – métropole – Métaux lourds. *Centre Interprofessionnel Technique d'Etudes de la Pollution Atmosphérique*, Paris.

Colbeck, S.C., 1989. Air movement in snow due to windpumping. *Journal of Glaciology 35*, 209-213.

Compeau, G.C. et Bartha, R., 1985. Sulfate reducing bacteria: principal methylators of mercury in anoxic estuarine sediment. *Applied Environmental Microbiology 50*, 498-502.

Costa, M. et Liss, P.S., 1999. Photoreduction of mercury in sea water and its possible implications for Hg 0 air–sea fluxes. *Marine Chemistry 68*, 87-95.

Costa, M. et Liss, P.S., 2000. Photoreduction and evolution of mercury from seawater. *The Science of The Total Environment 261*, 125-135.

Dash, J.G., Fu, H., Wettlaufer, J.S., 1995. The premelting of ice and its environmental consequences. *Reports on Progress in Physics 58*, 115-167.

DeMore, W.B., Sander, S.P., Golden, D.M., Hampson, R.F., Kurylo, M.J., Howard, C.J., Ravishankara, A.R., Kolb, C.E., Molina, M.J., 1997. Chemical Kinetics and Photochemical Data for Use in stratospheric Modeling, Evaluation Number 12. *JPL Publication 97-4.*

Dibb, J.E., Arsenault, M., Peterson, M.C., Honrath, R.E., 2002. Fast nitrogen oxide photochemistry in Summit, Greenland snow. *Atmospheric Environment 36*, 2501-2511.

Dick, A.L., Sheppard, D.S., Patterson, J.E., 1990. Mercury content of Antarctic surface snow: initial results. *Atmospheric Environment 24A*, 973-978.

Dietz, R., Riget, F., Born, E.W., 2000. Geographical differences of zinc, cadmium, mercury and selenium in polar bears (*Ursus maritimus*) from Greenland. *The Science of The Total Environment 245*, 25-48.

Dominé, F. et Shepson, P.B., 2002. Air-Snow Interactions and Atmospheric Chemistry. *Science 297*, 1506-1510.

Dommergue, A. 2000. Le mercure atmosphérique en zone périurbaine. Etude des sources anthropiques et de la réémission du mercure déposé par des épisodes pluvieux et neigeux. Rapport de DEA, *Université Joseph Fourier-Grenoble 1*, Grenoble, France, 50 pp.

Dommergue, A., Ferrari, C.P., Boutron, C.F., 2001a. An assessment of the atmospheric transport of mercury in the alpine valley of chamonix (France). Presented at the *6th International Conference on Mercury as a Global Pollutant*, Minamata, Japan.

Dommergue, A., Ferrari, C.P., Laj, P., Boutron, C.F., 2001b. Mercury measurements in condensed and interstitial phase of clouds. Presented at the *6th International Conference on Mercury as a Global Pollutant*, Minamata, Japan.

Dommergue, A., Ferrari, C.P., Planchon, F., Boutron, C.F., 2002. Influence of anthropogenic sources on total gaseous mercury variability in Grenoble suburban air (France). *The Science of The Total Environment 297*, 203-213.

Döppenschmidt, A. et Butt, H.-J., 2000. Measuring the Thickness of the Liquid-like Layer on Ice Surfaces with Atomic Force Microscopy. *Langmuir 16*, 6709-6714.

Ebinghaus, R., Jennings, S.G., Schroeder, W.H., Berg, T., Donaghy, T., Guentzel, J., Kenny, C., Kock, H.H., Kvietkus, K., Landing, W., Muhleck, T., Munthe, J., Prestbo, E.M., Schneeberger, D., Slemr, F., Sommar, J., Urba, A., Wallschlager, D., Xiao, Z., 1999a. International field intercomparison measurements of atmospheric mercury species at Mace Head, Ireland. *Atmospheric Environment 33*, 3063-3073.

Ebinghaus, R., Tripathi, R.M., Wallschläger, D., Lindberg, S.E. 1999b. Natural and anthropogenic mercury sources and their impact on the air-surface exchange of mercury on regional and global scales. In *Mercury Contaminated Sites–Characterization, Risk Assessment and Remediation*, ed. Ebinghaus, R., Turner, R.R., de Lacerda, L.D., Vasiliev, O., Salomons, W., pp. 1-50. Springer-Verlag, New York.

Ebinghaus, R., Kock, H.H., Coggins, A.M., Spain, T.G., Jennings, S.G., Temme, C., 2002a. Long-term measurements of atmospheric mercury at Mace Head, Irish west coast, between 1995 and 2001. *Atmospheric Environment 36*, 5267-5276.

Ebinghaus, R., Kock, H.H., Temme, C., Einax, J.W., Löwe, A.G., Richter, A., Burrows, J.P., Schroeder, W.H., 2002b. Antarctic Springtime Depletion of Atmospheric Mercury. *Environmental Science and Technology 36*, 1238-1244.

Endo, T., Hotta, Y., Haraguchi, K., Sakata, M., 2003. Mercury Contamination in the Red Meat of Whales and Dolphins Marketed for Human Consumption in Japan. *Environmental Science and Technology 37(12)*, 2681-2685.

Fan, S.M. et Jacob, D.J., 1992. Surface ozone depletion in arctic spring sustained by bromine reactions on aerosols. *Nature 359*, 522-524.

Ferrara, R., Maserti, B., Petrosino, A., Bargagli, 1986. Mercury levels in rain and air and the subsequent washout mechanism in a central Italian region. *Atmospheric Environment 20*, 125-128.

Ferrari, C.P., Moreau, A.L., Boutron, C.F., 2000. Clean conditions for the determination of ultra-low levels of mercury in ice and snow samples. *Fresenius Journal of Analytical Chemistry 366*, 433-437.

Ferrari, C.P., Dommergue, A., Veysseyre, A., Planchon, F.A.M., Boutron, C.F., 2002. Mercury speciation in the French seasonal snow cover. *The Science of The Total Environment 287*, 61-69.

Finlayson-Pitts, B.J. et Pitts, J., J.N., 2000. Chemistry of the Upper and Lower Atmosphere. Academic Press, San Diego, CA, All pages.

Fitzgerald, W.F. et Gill, G.W., 1979. Sub-nanogram determination of mercury by two stage gold amalgamation and gas phase detection applied to atmospheric analysis. *Analytical Chemistry 51*, 1714-1720.

Fitzgerald, W.F., Vandal, G.M., Mason, R.P., 1991. Atmospheric cycling and air-water exchange of Hg over mid-continental lacustrine regions. *Water Air and Soil Pollution 56*, 745-767.

Gauchard, P.-A., Dommergue, A., Ferrari, C.P., Laj, P., Boutron, C.F., 2003a. Mercury speciation into tropospheric clouds. *Proceedings of the XIIth International Conference on Heavy Metals in the Environment*, Grenoble, France; Boutron, C., Ferrari, C. Eds, EDP Sciences, Journal de Physique IV, vol 107, 525-528.

Gauchard, P.-A., Ferrari, C.P., Dommergue, A., Boutron, C.F., Poissant, L., Pilote, M., Guéhenneux, G., Baussand, P., 2003b. Atmospheric Particles Evolution during a Nighttime Mercury Depletion Event in Sub-Arctic at Kuujjuarapik/Whapmagoostui, Québec, Canada. *Geophysical Research Letters (soumis)*

Gauchard, P.-A., Guéhenneux, G., Ferrari, C.P., Poissant, L., Dommergue, A., Boutron, C.F., Fourcade, M.-C., Baussand, P., 2003c. Evidences of modifications in the size distribution of particles during a mercury depletion event at Kuujjuarapik/Whapmagoostui, Québec (Canada). *Proceedings of the XIIth International Conference on Heavy Metals in the Environment*, Grenoble, France; Boutron, C., Ferrari, C. Eds, EDP Sciences, Journal de Physique IV, vol 107, 521-524.

Hall, B., 1995. The gas oxidation of elemental mercury by ozone. *Water Air and Soil Pollution 80*, 301-315.

Harrington, R. et Bales, R.C., 1998. Modeling ionic solute transport in melting snow. *Water Resources Research 34*, 1727-1736.

Holland, F., Hofzumahaus, A., Schäfer, J., Kraus, A., Pätz, H.W., 2003. Measurements of OH and HO_2 radical concentrations and photolysis frequencies during BERLIOZ. *Journal of Geophysical Research 108(D4)*, 8246.

Hong, S., Candelone, J.-P., Patterson , C.C., Boutron, C.F., 1996. History of ancient copper smelting pollution during roman and medieval times recorded in Greenland ice. *Science 272*, 246-249.

Honrath, R.E., Peterson, M.C., Guo, S., Dibb, J.E., Shepson, P.B., Campbell, B., 1999. Evidence of NO_x production within or upon ice particles in the Greenland snowpack. *Geophysical Research Letters 26*, 695-698.

Honrath, R.E., Peterson, M.C., Dziobak, M.P., Dibb, J.E., Arsenault, M.A., Green, S.A., 2000. Release of NOx from sunlight-irradiated midlatitude snow. *Geophysical Research Letters 27*, 2237-2240.

Horváth, O. et Vogler, A., 1993. Photoredox chemistry of chloromercurate(II) complexes in acetonitrile. *Inorganic Chemistry 32*, 5485-5489.

Hutterli, M.A., Röthlisberger, R., Bales, R.C., 1999. Atmosphere-to-snow-to-firn transfer studies of HCHO at Summit, Greenland. *Geophysical Research Letters 26*, 1691-1694.

Ilyin, I., Travnikov, O., Aas, W., Uggerud, H.T., 2003. Heavy metals: transboundary pollution of the environment. *EMEP/MSCE Status Report 2/2003*, Moscow, Russia.

Impey, G.A., Mihele, C.M., Shepson, P.B., Hastie, D.R., Anlauf, K.G., Barrie, L.A., 1999. Measurements of photolyzable halogen compounds and bromine radicals during the Polar Sunrise Experiment 1997. *Journal of Atmospheric Chemistry 34*, 21-37.

Iverfeldt, A. et Lindqvist, O., 1986. Atmospheric oxidation of elemental mercury by ozone in the aqueous phase. *Atmospheric Environment 20*, 1567-1573.

Jitaru, P., Infante, H.G., Adams, F.C., 2003a. Multicapillary Gas Chromatography Coupled to Inductively coupled Plasma-Time-of-Flight Mass Spectrometry for Rapid Mercury Speciation Analysis. *Analytical Chemica Acta 489,* 45-57.

Jitaru, P., Infante, H.G., Ferrari, C.P., Dommergue, A., Boutron, C.F., Adams, F.C., 2003b. Present century record of mercury species pollution in high altitude alpine snow and ice. *Proceedings of the XIIth International Conference on Heavy Metals in the Environment*, Grenoble, France; Boutron, C., Ferrari, C. Eds, EDP Sciences, Journal de Physique IV, vol 107, 683-686.

Jonasson, I. et Boyle, R., 1972. Geochemistry of mercury and origins of natural contamination of the environment. *The Canadian Mining and Metallurgical Bulletin 65*, 32-39.

King, M.D. et Simpson, W.R., 2001. Extinction of UV radiation in Arctic snow at Alert, Canada (82°N). *Journal of Geophysical Research 106*, 12499-12507.

Kim, J.P. et Fitzgerald, W.F., 1986. Sea-air partitioning of mercury in the Equatorial Pacific Ocean. *Science 231*, 1131-1133.

Kunkely, H., Horváth, O., Vogler, A., 1997. Photophysics and photochemistry of mercury complexes. *Coordination Chemistry Reviews 159*, 85-93.

Lalonde, J.D., Poulain, A.J., Amyot, M., 2002. The Role of Mercury Redox Reactions in Snow on Snow-to-Air Mercury Transfer. *Environmental Science and Technology 36*, 174-178.

Lalonde, J.D., Amyot, M., Doyon, M.-R., Auclair, J.-C., 2003. Photo-induced Hg(II) reduction in snow from the remote and temperate Experimental Lake Area (Ontario, Canada). *Journal of Geophysical Research 108*, doi:10.1029/2001JD001534.

Lamborg, C.H., Fitzgerald, W.F., Vandal, G.M., Rolfhus, K.R., 1995. Atmospheric mercury in Northern Wisconsin : sources and species. *Water Air and Soil Pollution 80*, 189-198.

Landis, M.S., Stevens, R.K., Schaedlich, F., Prestbo, E.M., 2002. Development and Characterization of an Annular Denuder Methodology for the Measurement of Divalent Inorganic Reactive Gaseous Mercury in Ambient Air. *Environmental Science and Technology 36*, 3000-3009.

Langmuir, M.E. et Hayon, E., 1967. Flash photolysis study of mercury(II) halide complexes in aqueous solutions. Rates of reaction X2- radical antons. *Journal of Physical Chemistry 71*, 3808-3814.

Leenaers, J., Van Mol, W., Goenaga Infante, H., Adams, F.C., 2002. Gas chromatography-inductively coupled plasma-time-of-flight mass spectrometry as a tool for speciation analysis of organomercury compounds in environmental and biological samples. *Journal of Analytical Atomic Spectrometry 17*, 1492-1497.

Legagneux, L., Cabanes, A., Dominé, F., 2002. Measurement of the specific surface area of 176 snow samples using methane adsorption at 77K. *Journal of Geophysical Research 107*, 10.1029/2001JD001016.

Lin, C.-J. et Pehkonen, S.O., 1997. Aqueous free radical chemistry of mercury in the presence of iron oxides and ambient aerosols. *Atmospheric Environment 31*, 4125-4137.

Lin, C.-J. et Pehkonen, S.O., 1998. Oxidation of elemental mercury by aqueous chlorine ($HOCl/OCl^-$): Implications for tropospheric mercury chemistry. *Journal of Geophysical Research 103*, 28093-28102.

Lin, C.-J. et Pehkonen, S.O., 1999a. The chemistry of atmospheric mercury: a review. *Atmospheric Environment 33*, 2067-2079.

Lin, C.-J. et Pehkonen, S.O., 1999b. Two-phase model of mercury chemistry in the atmosphere. *Atmospheric Environment 32*, 2543-2558.

Lindberg, S.E., Turner, R.R., Meyers, T.P., Taylor Jr., G.E., Schroeder, W.H., 1991. Atmospheric concentrations and deposition of Hg to a deciduous forest at Walker Branch Watershed, Tennessee, USA. *Water Air and Soil Pollution 56*, 577-594.

Lindberg, S.E. et Stratton, W.J., 1998. Atmospheric mercury speciation: concentrations and behaviour of reactive gaseous mercury in ambient air. *Environmental Science and Technology 32*, 49-57.

Lindberg, S.E., Brooks, S., Lin, C.-J., Scott, K., Meyers, T., Chambers, L., Landis, M., Stevens, R., 2001. Formation of Reactive Gaseous Mercury in the Arctic: Evidence of Oxidation of Hg° to Gas-Phase Hg-II Compounds after Arctic Sunrise. *Water Air and Soil Pollution: Focus 1*, 295-302.

Lindberg, S.E., Brooks, S., Lin, C.-J., Scott, K.J., Landis, M.S., Stevens, R.K., Goodsite, M., Richter, A., 2002. Dynamic Oxidation of Gaseous Mercury in the Arctic Troposphere at Polar Sunrise. *Environmental Science and Technology 36*, 1245-1256.

Lindqvist, O. et Rodhe, H., 1985. Atmospheric mercury-a review. *Tellus 37B*, 136-159.

Lindqvist, O., Johansson, K., Aastrup, M., Anderson, A., Bringmark, L., Hovenius, G., Hakanson, L., Iverfeldt, A., Meili, M., Timm, B., 1991. Mercury in the Swedish environment-Recent research on causes, consequences and corrective methods. *Water Air and Soil Pollution 55*, 1-261.

Lockhart, W.L., Wilkinson, P., Billeck, B.N., Danell, R.A., Hunt, R.V., Brunskill, G.J., Delaronde, J., St. Louis, V., 1998. Fluxes of mercury to lake sediments in central and northern Canada inferred from dated sediment cores. *Biogeochemistry 40*, 163-173.

Lowe, T.P., May, T.W., Brumbaugh, W.G., Kane, D.A., 1985. National Contaminant Biomonitoring Program: Concentrations of seven elements in freshwater fish, 1978-1981. *Archives of Environmental Contamination and Toxicology 14*, 363-388.

Lu, J.Y., Schroeder, W.H., Barrie, L.A., Steffen, A., Welch, H.E., Martin, K., Lockhart, L., Hunt, R.V., Boila, G., Richter, A., 2001. Magnification of atmospheric mercury deposition to polar regions in springtime: the link to tropospheric ozone depletion chemistry. *Geophysical Research Letters 28*, 3219-3222.

Mason, R.P., Fitzgerald, W.F., Vandal, G.M., 1992. The sources and composition of mercury in pacific ocean rain. *Journal of Atmospheric Chemistry 14*, 489-500.

Mason, R.P. et Fitzgerald, W.F., 1993. The distribution and biogeochemical cycling of mercury in the equatorial Pacific Ocean. *Deep Sea Research Part I: Oceanographic Research Papers 40*, 1897-1924.

Mason, R.P., Fitzgerald, W.F., Morel, F.M.M., 1994. The biogeochemical cycling of elemental mercury : anthropogenic influences. *Geochimica Cosmochimica Acta 58*, 3191-3198.

Mason, R.P., Lawson, N.M., Sullivan, K.A., 1997. The concentration, speciation and sources of mercury in Chesapeake Bay precipitation. *Atmospheric Environment 31*, 3541-3550.

Mc Intosh, S. et Welz, B., 1997. The application of Flow Injection Technology to Automating Cold Vapor Mercury Analyses. Method ENVA-100, Perkin-Elmer Corporation.

Menéndez Navarro, A., 1996. Un mundo sin sol. La salud de los trabajadores de las minas de Almadén 1750-1900. Universidad de Castilla-La Mancha;Servicio de Publicaciones de la Universidad de Granada, Granada, España, All pages.

Mihelcic, D., Klemp, D., Müsgen, P., Pätz, H.W., Volz-Thomas, A., 1993. Simultaneous measurements of peroxy and nitrate radicals at Schauinsland. *Journal of Atmospheric Chemistry 16*, 313–335.

Miquel, G., 2001. Les effets des métaux lourds sur l'environnement et la santé. *Office parlementaire d'évaluation des choix scientifiques et technologiques–Rapport 261 (2000-2001) au Sénat*, Paris.

Molina, M.J., Tso, T.L., Molina, L.T., Wang, F.C.-Y., 1987. Antarctic stratospheric chemistry of chlorine nitrate, hydrogen chloride, and ice: Release of active chlorine. *Science 238*, 1253-1257.

Morel, F.M.M., Kraepiel, A.M.L., Amyot, M., 1998. The chemical cycle and bioaccumulation of mercury. *Annual Review of Ecology and Systematics 29,* 543-566.

Munthe, J., Xiao, Z.F., Lindqvist, O., 1991. The aqueous reduction of divalent mercury by sulfite. *Water Air and Soil Pollution 56*, 621-630.

Munthe, J., 1992. The aqueous oxidation of elemental mercury by ozone. *Atmospheric Environment 26A*, 1461-1468.

Niki, H., Maker, P.D., Savage, C.M., Breitenbach, L.P., 1983. A long-path Fourier transform infrared study of the kinetics and mechanism for the hydroxyl radical-initiated oxidation of dimethylmercury. *Journal of Physical Chemistry 87*, 4978-4981.

Nriagu, J.O., 1989. A global assessment of natural sources of atmospheric trace metals. *Nature 338*, 47-49.

Osame, M. et Takizawa, Y., 2001. Methylmercury poisoning in Minamata and Niigata, Japan. Takizawa, Y., Osame, M., Japan Public Health Association, Tokyo, Japan, 154 pp.

Pacyna, J.M. et Keeler, G.J., 1995. Sources of mercury in the Arctic. *Water Air and Soil Pollution 80*, 621-632.

Pacyna, E.G. et Pacyna, J.M., 2002. Global Emission of Mercury from Anthropogenic Sources in 1995. *Water Air and Soil Pollution 137*, 149-165.

Pehkonen, S.O. et Lin, C.-J., 1998. Aqueous photochemistry of divalent mercury with organic acids. *Journal of the Air and Waste Management Association 48*, 144-150.

Peterson, M., Barber, D., Green, S., 2002. Monte Carlo modeling and measurements of actinic flux levels in Summit, Greenland snowpack. *Atmospheric Environment 36*, 2545-2551.

Pirrone, N., Keeler, G.J., Nriagu, J.O., 1996. Regional differences in worldwide emissions of mercury to the atmosphere. *Atmospheric Environment 30*, 2981-2987.

Pirrone, N., Costa, P., Pacyna, J.M., Ferrara, R., 2001. Mercury emissions to the atmosphere from natural and anthropogenic sources in the Mediterranean region. *Atmospheric Environment 35,* 2997-3006,

Planchon, F.A.M., Van de Velde, K., Rosman, J.R., Wolff, E.W., Ferrari, C.P., Boutron, C.F., 2003. One hundred fifty–year record of lead isotopes in Antarctic snow from Coats Land. *Geochimica et Cosmochimica Acta 67*, 693-708.

Poissant, L., 1997. Field observation of total gaseous mercury behaviour: interactions with ozone concentrations and water vapour mixing ratio at a rural site. *Water Air and Soil Pollution 97*, 341-353.

Poissant, L. et Casimir, A., 1998. Water-Air and Soil-Air exchange rate of total gaseous mercury measured at background sites. *Atmospheric Environment 32*, 883-893.

Poissant, L., Amyot, M., Pilote, M., Lean, D., 2000. Mercury water-air exchange over the Upper St. Lawrence River and Lake Ontario. *Environmental Science and Technology 34*, 3069-3078.

Poissant, L. et Pilote, M., 2001. Atmospheric mercury and ozone depletion events observed at low latitude along the Hudson Bay in northern Quebec (Kuujjuarapik: 55°N). Presented at the *6th International Conference on Mercury as a Global Pollutant*, Minamata, Japan.

Poissant, L., Dommergue, A., Ferrari, C.P. 2002. Mercury as a global pollutant. In *From the Impact of Human Activities on our Climate and Environment to the Mysteries of Titan. ERCA - Volume 5*, ed. Boutron, C.F., EDP Sciences, *Journal de Physique IV 12*, pp. 143-160.

Quémerais, B. et Cossa, D., 1995. Rapport scientifique et technique ST-31. Protocoles d'échantillonnage et d'analyse du mercure dans les eaux naturelles. *Environnement Canada-région du Québec, Conservation de l'environnement, Centre Saint-Laurent*, Montréal, Canada.

Richter, A., Wittrock, F., Eisinger, M., Burrows, J.P., 1998. GOME Observations of Tropospheric BrO in Northern Hemisphere Spring and Summer 1997 *Geophysical Research Letters 25*, 2683-2686.

Ridley, B., Walega, J., Montzka, D., Grahek, F., Atlas, E., Flocke, F., Stroud, V., Deary, J., Gallant, A., Boudries, H., Bottenheim, J., Anlauf, K., Worthy, D., Sumner, A.L., Splawn, B., Shepson, P., 2000. Is the Arctic Surface Layer a Source and Sink of NOx in Winter/Spring? *Journal of Atmospheric Chemistry 36*, 1-22.

Robinson, D.A., Dewey, K.F., Heim, J., R.R., 1993. Global snow cover monitoring: an update. *Bulletin of the American Meteorological Society 74*, 1689-1696.

Ryaboshapko, A., Ilyin, I., Gusev, A., Afinogenova, O., 1998. Mercury in the atmosphere of Europe:concentrations, deposition patterns, transboundary fluxes. *EMEP/MSC-E Report 7/98*, Moscow, Russia.

Ryaboshapko, A., Ilyin, I., Bullock, R., Ebinghaus, R., Lohman, K., Munthe, J., Petersen, G., Seigneur, C., Wangberg, I., 2001. Intercomparison study of numerical models for long-range atmospheric transport of mercury. Stage I: Comparison of chemical modules for mercury transformations in a cloud/fog environment. *EMEP/MSC-E Technical report 2/2001, Meteorological Synthesizing Centre*, Moscow, Russia.

Ryaboshapko, A., Bullock, R., Ebinghaus, R., Ilyin, I., Lohman, K., Munthe, J., Petersen, G., Seigneur, C., Wängberg, I., 2002. Comparison of mercury chemistry models. *Atmospheric Environment 36*, 3881-3898.

Schaedlich, F.H. et Schneeberger, D.R. 1997. Apparatus for detecting mercury, Tekran Inc. (Toronto, CA), Canada, United States Patent.

Schroeder, W.H., Yarwwood, Y., Niki, H., 1991. Transformation processes involving mercury species in the atmosphere : results from a literature survey. *Water Air and Soil Pollution 56*, 653-666.

Schroeder, W.H., Keeler, G., Kock, H., Roussel, P., Schneeberger, D., Schaedlich, F., 1995. International field intercomparison of atmospheric mercury measurement methods. *Water Air and Soil Pollution 80*, 611-620.

Schroeder, W.H., Anlauf, K.G., Barrie, L.A., Lu, J.Y., Steffen, A., Schneeberger, D.R., Berg, T., 1998. Arctic springtime depletion of mercury. *Nature 394*, 331-332.

Schroeder, W.H. et Munthe, J., 1998. Atmospheric mercury - An overview. *Atmospheric Environment 32*, 809-822.

Schroeder, W.H., Beauchamp, S., Edwards, G., Poissant, L., Rasmussen, P., 2002. Estimation of mercury emissions from natural sources/processes in Canada. *Toxic Substance Research Initiative (TSRI)*, Canada.

Schroeder, W.H., Steffen, A., Scott, K., Bender, T., Prestbo, E., Ebinghaus, R., Lu, J.Y., Lindberg, S.E., 2003. Summary report: first international Arctic atmospheric mercury research workshop. *Atmospheric Environment 37*, 2551-2555.

Schuster, G., 1991. The behavior of mercury in soils with special emphasis on complexation and adsorption processes- A review of the literature. *Water Air and Soil Pollution 56*, 667-680.

Schuster, P.F., Krabbenhoft, D.P., Naftz, D.L., Dewayne Cecil, L., Olson, M.L., Dewild, J.F., Susong, D.D., Green, J.R., Abbott, M.L., 2002. Atmospheric Mercury Deposition during the Last 270 Years: A Glacial Ice Core Record of Natural and Anthropogenic Sources. *Environmental Science and Technology 36*, 2303-2310.

Seigneur, C., Abeck, H., Chia, G., Reinhard, M., Bloom, N.S., Prestbo, E.M., Saxena, P., 1998. Mercury adsorption to elemental carbon (soot) particles and atmospheric particulate matter. *Atmospheric Environment 32*, 2649-2657.

Sheppard, D.S., Patterson, J.E., McAdam, M.K., 1991. Mercury content of Antarctic ice and snow: further results. *Atmospheric Environment 25A*, 1657-1660.

Sheu, G.R. et Mason, R.P., 2001. An Examination of Methods for the Measurements of Reactive Gaseous Mercury in the Atmosphere. *Environmental Science and Technology 35*, 1209-1216.

Skov, H., Goodsite, M.E., Christensen, J., Geernaert, G., Heidam, N.Z., Jensen, B., Wåhlin, P., Feilberg, A., 2002. Fate of Atmospheric Mercury in Arctic: Results from Station Nord. *Proceedings of the Arctic Atmospheric Mercury Research Workshop*, Toronto, Canada.

Slemr, F., Schuster, G., Seiler, W., 1985. Distribution, speciation, and budget of atmospheric mercury. *Journal of Atmospheric Chemistry 3*, 407-434.

Sommar, J., Hallquist, M., Ljungström, E., Lindqvist, O., 1997. On the gas phase reactions between volatile biogenic mercury species and the nitrate radical. *Journal of Atmospheric Chemistry 27*, 233-247.

Sommar, J., Gardfeldt, K., Strömberg, D., Feng, X., 2001. A kinetic study of the gas-phase reaction between the hydroxyl radical and atomic mercury. *Atmospheric Environment 35*, 3049-3054.

Sorensen, J.A., Glass, G.E., Schmidt, K.W., Huber, J.K., Rapp, J., G.R., 1990. Airborne mercury deposition and watershed characteristics in relation to mercury concentrations in water, sediments, plankton, and fish of eighty northern Minnesota Lakes. *Environmental Science and Technology 24*, 1716-1727.

Sorensen, J.A., Glass, G.E., Schmidt, K.E., 1994. Regional patterns of wet mercury deposition. *Environmental Science and Technology 28*, 2025-2032.

Steffen, A., Schroeder, W.H., Bottenheim, J., Narayana, J., Fuentes, J.D., 2002. Atmospheric mercury concentrations: measurements and profiles near snow and ice surfaces in the Canadian Arctic during Alert 2000. *Atmospheric Environment 36*, 2653-2661.

Stein, E.D., Cohen, Y., Winer, A.M., 1996. Environmental Distribution and Transformation of Mercury Compounds. *Critical Reviews in Environmental Science and Technology 26*, 1-43.

Stratton, W.J., Lindberg, S.E., Perry, C.J., 2001. Atmospheric mercury speciation: Laboratory and field evaluation of a mist chamber method for measuring reactive gaseous mercury. *Environmental Science and Technology 35*, 170-177.

Strömberg, D., Strömberg, A., Wahlgren, U., 1991. Relativistic Quantum Calculations on some Mercury Sulfide Molecules. *Water Air and Soil Pollution 56*, 681-695.

Sumner, A.L. et Shepson, P.B., 1999. Snowpack production of formaldehyde and its effect on the Arctic troposphere. *Nature 398*, 230-233.

Suttie, E.D. et Wolff, E.W., 1992. Preconcentration method for electrothermal atomic absorption spectrometric analysis for heavy metals in Antarctic snow at sub ng kg-1 levels. *Analytica Chimica Acta 258*, 229-236.

Swanson, A.L., Blake, N.J., Dibb, J.E., Albert, M.R., Blake, D.R., Rowland, F.S., 2002. Photochemically induced production of CH_3Br, CH_3I, C_2H_5I, ethene, and propene within surface snow at Summit, Greenland. *Atmospheric Environment 36*, 2671-2682.

Takenaka, N., Ueda, A., Maeda, Y., 1992. Acceleration of the rate of nitrite oxidation by freezing in aqueous solution. *Nature 358*, 736-738.

Tang, T. et Mcconnell, J.C., 1996. Autocatalytic release of bromine from Arctic snowpack during polar sunrise. *Geophysical Research Letters 23*, 2633-2636.

Temme, C. 2003. Reaktionen des Quecksilbers und seiner Spezies in bodennahen Luftschichten der Antarktis. *Friederich-Schiller-Universität Jena*, Jena, Germany, 116 pp.

Temme, C., Einax, J.W., Ebinghaus, R., Schroeder, W.H., 2003. Measurements of Atmospheric Mercury Species at a Coastal Site in the Antarctic and over the South Atlantic Ocean during Polar Summer. *Environmental Science and Technology 37*, 22-31.

Tokos, J.J.S., Hall, B., Calhoun, J.A., Prestbo, E.M., 1998. Homogeneous gas-phase reaction of Hg° with H_2O_2, O_3, CH_3I, and $(CH_3)_2S$: implications for atmospheric Hg cycling. *Atmospheric Environment 32*, 823-827.

Travnikov, O. et Ryaboshapko, A., 2002. Modelling of Mercury Hemispheric Transport and Depositions. *EMEP/MSC-E Technical Report*, Moscow, Russia.

Urba, A., Kvietkus, K., Sakalys, J., Xiao, Z., Lindqvist, O., 1995. A new sensitive and portable mercury vapor analyzer Gardis-1A. *Water Air and Soil Pollution 80*, 1305-1309.

USEPA, 1997. Mercury Study Report to Congress. *Office of Air Quality Planning and Standards, Office of Research and Development, US Government Printing Office*, Washington, DC.

USEPA, 1999. Method 1631, Revision B: Mercury in Water by oxidation, Purge and Trap, and Cold Vapor Atomic Fluorescence Spectrometry. *United States Environmental Protection Agency, Office of Water*, Washington, DC.

Vandal, G.M., Fitzgerald, W.F., Boutron, C.F., Candelone, J., 1993. Variations in mercury deposition to Antarctica over the past 34 000 years. *Nature 362*, 621-623.

Veysseyre, A., Moutard, K., Ferrari, C.P., Van de Velde, K., Barbante, C., Cozzi, G., Boutron, C.F., 2001. Heavy metals in fresh snow collected at different altitudes in the Chamonix and Maurienne valleys, French Alps: initial results. *Atmospheric Environment 35*, 415-425.

Wagemann, R., Innes, S., Richard, P.R., 1996. Overview and regional/temporal differences of heavy metals in Arctic whales and ringed seals in the Canadian Arctic. *The Science of The Total Environment 186*, 41-66.

Warren, S.G., 1982. Optical properties of snow. *Reviews of Geophysics and Space Physics 20*, 67-89.

Wedepohl, K.H., 1995. The composition of the continental crust. *Geochimica Cosmochimica Acta 59*, 1217-1232.

Wheatley, B. et Paradis, S., 1995. Exposure of Canadian Aboriginal Peoples to methyl mercury. *Water Air and Soil Pollution 80*, 3-11.

WHO, 1976. Environmental Health Criteria I. Mercury. *World Health Organisation*, Geneva.

WHO, 1996. Guidelines for drinking-water quality (Health criteria and other supporting information). *World Health Organization*, Geneva.

Wood, M. et Trip, L., 2001. Examining Fish Consumption Advisories Related to Mercury Contamination in Canada. *Environment Canada*, Canada.

Xiao, Z.F., Munthe, J., Strömberg, D., Lindqvist, O. 1994. Photocemical Behavior of Inorganic Mercury Compounds in Aqueous Solution. In *Mercury as a Global Pollutant - Integration and Synthesis*, ed. Watras, C.J., Huckabee, J.W., Lewis Publishers, Boca Raton, pp. 581-592.

Zhang, H. et Lindberg, S.E., 2001. Sunlight and Iron(III)-Induced Photochemical Production of Dissolved Gaseous Mercury in Freshwater. *Environmental Science and Technology 35*, 928-935.

Zhou, Y.-F. et Liu, C.B., 2000. Ab initio study of ice catalyzation of HOCl + HCl reaction. *International Journal of Quantum Chemistry 78*, 281-284.

ANNEXE A

Mercury as a global pollutant

2002

L. Poissant, A. Dommergue, C.P. Ferrari
In "From the Impact of Human Activities on our Climate and Environment to the Mysteries of Titan". ERCA 5, Journal de Physique IV, 12, pp.143-160.

J. Phys. IV France **12** (2002)

© EDP Sciences, Les Ulis
DOI: 10.1051/jp4:20020457

Mercury as a global pollutant

L. Poissant, A. Dommergue[1] and C.P. Ferrari[1,2]

Service Météorologique du Canada, Processus Atmosphériques des Toxiques, Environnement Canada, 105 rue McGill, Montréal, Québec, H2Y 2E7
[1] *Laboratoire de Glaciologie et Géophysique de l'Environnement du CNRS, 54 rue Molière, BP. 96, 38402 Saint-Martin-d'Hères, France*
[2] *École Polytechnique Universitaire de Grenoble, Université Joseph Fourier, 28 avenue Benoît Frachon, BP. 53, 38041 Grenoble, France*

Abstract. Mercury may be one of the best-documented hazardous substances utilised by man. Still the uncovering of the global human impacts on the environment through the use and mobilisation of mercury cannot be considered complete. Recent mercury depletion events observed in the Arctic have opened the horizon to numerous new aspects on mercury fate and cycling in the environment. This chapter browses various aspects of the extremely complex cycling and fate of mercury in the perspective of mercury as a global pollutant and discusses some new emerging research fields in mercury.

1. INTRODUCTION

Mercury (Hg: Greek for *hydrargyrum*) named after the Roman god of merchants and merchandise, sometimes being known as « quicksilver » is ubiquitous, being found in all environmental compartments because of its unique chemical and physical characteristics as a metal. Mercury was widely used because of its ability to dissolve silver and gold (amalgamation) and was the basis of many plating technologies. There are indications that it was prized and perhaps worshipped by many ancient civilisations such as the Chinese, Hindus, Egyptian, Greek and Roman. Mercury has been found in tombs dating back to 1500 and 1600 BC. Theophrastus of Eresus (371-286 BC), head of the Lyceum in Athens from 322 BC, mentions in his book « On Stones » or « *De Lapidibus* » mercury extraction from cinnabar, its most widespread form in the geosphere. Since many centuries, mercury has played an important role in medicine and chemistry.

However, because of the extreme and pronounced toxicity of mercury, environmental contamination due to increased industrial use of the metal has resulted in many episodes of human poisonings. One of the earliest and best-known examples of environmental mercury poisoning occurred in Japan in 1953 with the first reported cases of « Minamata disease » [1]. Despite the recognition of the toxicity of mercury and mercury vapour in the 17th century in the Almadén (Spain) mercury mines, Minamata was the first identified example of the *in situ* methylation and bioaccumulation of mercury in fish.

As a consequence of the current human-health and environmental concerns associated with elevated levels of mercury (especially methylmercury) in freshwater and marine fish-eating fish, there has been refocused attention on mercury as a global pollutant as well as an expansion in mercury research. Six international meetings dealing with mercury in the environment have occurred in recent years. The first was held in Gävle, Sweden, in 1990, and the last in Minamata, Japan, in 2001.

Mercury which is known to circulate throughout the earth's air and water, and can be concentrated to dangerous levels in fish consumed by humans is now of concern in many international scientific and policy issues. Mercury is a global pollutant requiring global initiatives.

2. CHEMICAL PROPERTIES

Mercury occurs naturally in the environment and exists in several forms. These forms can be organised under three headings: metallic mercury (also known as elemental mercury), inorganic mercury, and organic mercury. Metallic mercury is a shiny, silver-white metal that is a liquid at room temperature. Metallic mercury is the elemental or pure form of mercury (i.e., it is not combined with other elements). Metallic mercury metal is the familiar liquid metal traditionally used in thermometers and some electrical switches. At room temperature, some of the metallic mercury will evaporate and form mercury vapours. Mercury vapours are colourless and odourless. The higher the temperature is, the more vapours will be released from liquid metallic mercury. Mercury has an atomic number of 80, an atomic weight of 200.59, a melting point of -38.87 °C and a boiling point of 356.58 °C. These characteristics give it the unique property for a metal of being liquid at most environmental temperatures. Its chemical reactivity is generally low and the liquid metal has a very high surface tension that accounts for its high adsorptive properties to solids, in which it will form very small spheres.

Mercury has seven stable isotopes and four unstable radioactive isotopes. It can exist in three oxidation states: 0, +1 and +2. Mercury exists in the atmosphere mainly as elemental gaseous Hg with an oxidation state of 0 (Hg°). The +2 oxidation state is also found in the atmosphere (either in the gaseous form or attached to particles) but the +1 state has not been observed in the atmosphere. Figure 1 shows the common mercury transformation in the environment.

In water, soil, sediments and biota, most Hg is in the form of Hg salts (e.g., HgS) or organic forms (e.g., methylmercury). Very small concentration of Hg° is dissolved in the water system. The Hg° Henry's law constant is 0.29 (at 298 °K). Although all forms of mercury can accumulate to some degree in the food web, methylmercury accumulates to a greater extent than other forms of mercury.

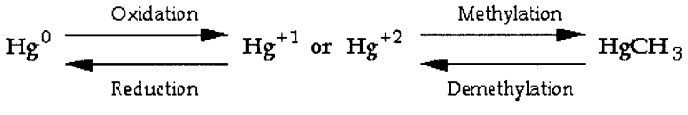


Figure 1. Common Mercury Transformation in the Environment

3. SOURCES OF MERCURY

There are many sources of mercury inputs to the biosphere (Figure 2) and various transport of mercury, which make mercury as a global pollutant.

Natural sources are significant contributors, greater than man-made inputs in some areas, especially those where high concentrations of mercury exist in surface ores (e.g., Sierra Nevada). However, the contribution of mercury to the biosphere associated with human activities and from natural sources is a matter of great debate.

Anthropogenic sources of mercury might be categorised as both diffuse and point sources, the latter constituting the largest mercury emissions. Annual world emissions of anthropogenic Hg to the atmosphere are about 2200 t, which represents about 22 % of the world-wide mercury consumption. However, as there is a significant abundance of both crustal (Hg conc., 0.5 μg/g) and aquatic mercury, there is a natural amount of mercury in the atmosphere. The general world-wide distribution of mercuriferous belts tends to follow regions of geological activity and might be a significant source of natural mercury. Average atmospheric Hg emission from natural sources has been estimated to be 2500 t/yr [2] which is equivalent to an average atmospheric concentration of 0.8 ng/m^3 [3]. About two hundred thousand (200 000 t) tons of mercury have been emitted to the atmosphere by human activities since the 19th century [4]. It is believed that "natural emission" from oceans is actually the re-emission of anthropogenically produced mercury [4].

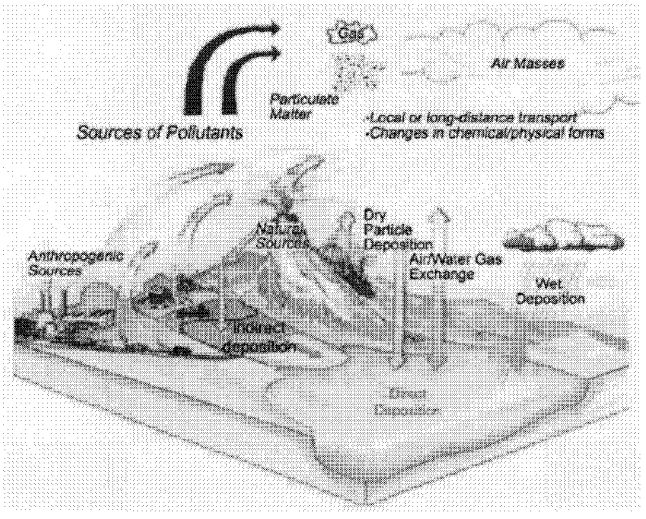


Figure 2. Schematic diagram showing the various transport of mercury as a global pollutant (source USA-EPA)

4. ENVIRONMENTAL FATE OF MERCURY

Because of the high volatility of elemental mercury and some of its compounds, mercury is widely dispersed in the Earth's atmosphere. Emission sources, regional atmospheric chemistry and meteorology, and near-ground micrometeorological conditions may impact the distribution of the atmospheric mercury speciation and deposition. The average concentration in the troposphere is about 1.5 ng/m^3. The dominant form of mercury in the atmosphere is gaseous elemental mercury (>97%) [5]. About 3% of the remaining atmospheric mercury species are reactive gaseous mercury (e.g., $HgCl_2$), particulate mercury and some organo-mercury forms (e.g., dimethylmercury) (e.g., [6-7]). Atmospheric mercury speciation is very important in the determination of the mercury atmospheric residence time. From one spectrum's side to another, elemental mercury can have a residence time of 1-2 years whereas RGM atmospheric residence time can be very short (few hours).

Cycling of atmospheric mercury (Figure 2) is an important source of mercury in the aquatic ecosystem [8]. Cycling of atmospheric mercury might proceed by gas exchange, particle settling or by rain scavenging. Wet deposition and particle deposition are considered to be uni-directional processes whereas Hg gas exchange is a bi-directional process. Wet and dry deposition occur mainly under Hg oxidised form, i.e. the Hg (II) species that is relatively immobile. Chemical, photolytic or biological reduction to elemental form can increase the mobility of mercury.

4.1 Atmospheric chemistry

The chemistry of atmospheric mercury, especially elemental mercury oxidation pathways by ozone, $OH^{\cdot}$, chlorine and bromine species, $NO_3^{\cdot}$ and H_2O_2 were reviewed and discussed [9-13]. Accordingly, some chemical processes can affect the daily speciation, deposition and concentrations of mercury.

Ozone which is a daytime oxidant can oxidise Hg° efficiently through aqueous phase reaction (half-life is ~ 30 - 40 s) [14] whereas it is less effective in gaseous phase chemistry [15]. Hydroxyl radical

is also a daytime oxidant. Its oxidation reaction in aqueous phase leads to a Hg° half-life in natural conditions of ~ 5 - 6 min [16]. Oxidation of Hg° by chlorine species (Cl_2, HOCl, $Cl^{\cdot}$) would be an important pathway [17] in the marine atmosphere. Reactive chlorine in the atmosphere is a night-time oxidant and usually reaches its peak concentration just before sunrise since both Cl_2 and HOCl can be photolysed by solar radiation [18]. Oxidation of Hg° by aqueous chlorine chemistry occurs rapidly in natural conditions (half-life ~ 30 s). Gaseous phase oxidation of Hg° by chlorine (Cl_2) might be possible [19], then the chemical half-life of Hg° would be ~ 2 months [20]. Oxidation of Hg° by $NO_3^{\cdot}$ in gaseous phase [21] would be possible in night-time but kinetic reaction is low (half-life ~ 20 d). Oxidation of Hg° by H_2O_2 [12] would operate during daytime, however the kinetics of the gaseous phase oxidation reaction pathway is very low (half-life ~ 1 yr). In aqueous phase H_2O_2 can act as a reducing agent (pH > 5.5) as well as oxidising agent (pH < 5.5) [22].

Reduction processes occurring simultaneously in the atmosphere [23] may to some extent, balance oxidation of Hg°. Indeed, back-reduction of the oxidised Hg is likely to occur since the rate of oxidation of Hg° by ozone would lead to a depletion of mercury from the atmosphere [23]. For example, reduction of Hg (II) in the aqueous phase occurs through reaction with sulphite ions [12]. Photolysis reactions can also produce elemental mercury at a significant rate [12,24].

4.1.1 Mercury Depletion Events

Recent discovery on mercury depletion events in the high Arctic by Schroeder *et al.* [25] has shown that loss of gaseous elemental mercury is strongly correlated with ozone depletion in the Arctic boundary layer. Similar process has been observed in the sub-Arctic region in Kuujjuarapik, Québec, Canada (Figure 3).

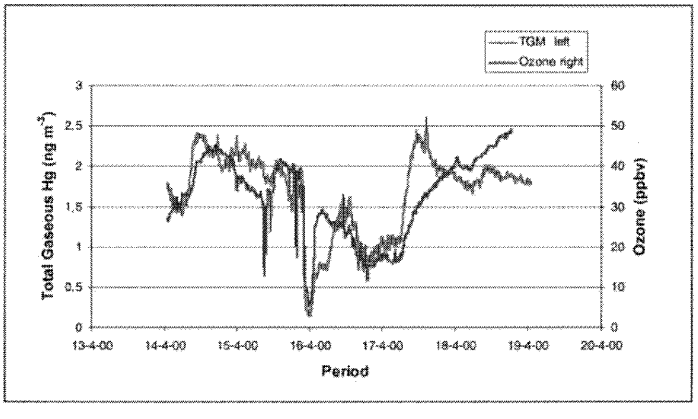


Figure 3. Time series of TGM and Ozone observed along the Hudson Bay (Kuujjuarapik, Québec, Canada) in April 2000.

Although, the two processes are not necessarily linked directly in a cause-effect relationship. It is thought that Hg° is oxidised to Hg (II) by reactive halogen species (e.g., BrO) produced through photochemically initiated autocatalytic reactions [26].

Contrary to the high Arctic, the sub-Arctic around Kuujjuarapik, does not experience true polar night nor a rapid emergence of the sunlight. Nevertheless, MDEs have been observed at this location. Elevated concentrations of BrO have been observed in the air column by GOME satellite during the MDEs (Figure 4) which suggested BrO as a potential candidate responsible for elemental gaseous mercury oxidation during MDEs.

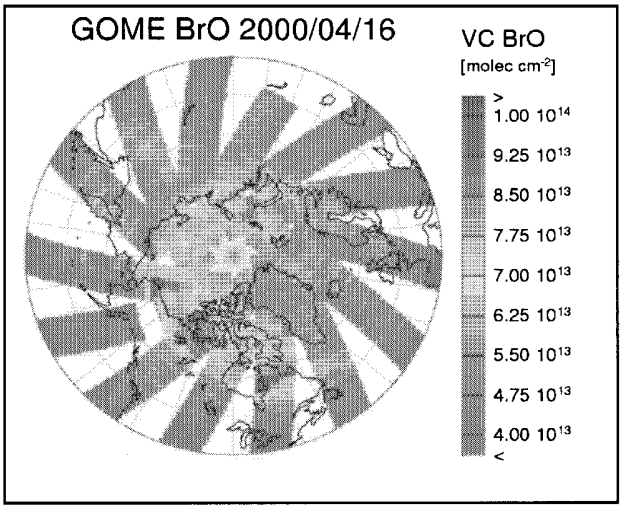


Figure 4. GOME global measurement of vertical columns of BrO during depletion event on April 16, 2000. (source: Dr. A. Richter, University of Bremen, Germany)

Lindberg *et al.* [27] presented a conceptual diagram (Figure 5) of proposed Hg° oxidation reaction sequences in the Arctic. There are several possible pathways and products. This schematic presents those that appear most favourable given the observations (dashed lines represent inter-phase transport; solid lines are reaction pathways).

$$Br/Cl + O3 \rightarrow ClO/BrO + O_2 \quad (1)$$

$$BrO/ClO + Hg^\circ \rightarrow HgO + Br\bullet/Cl\bullet \quad (2)$$

and/or

$$Hg^\circ + 2Br\bullet/Cl\bullet \rightarrow HgBr_2/HgCl_2 \quad (3)$$

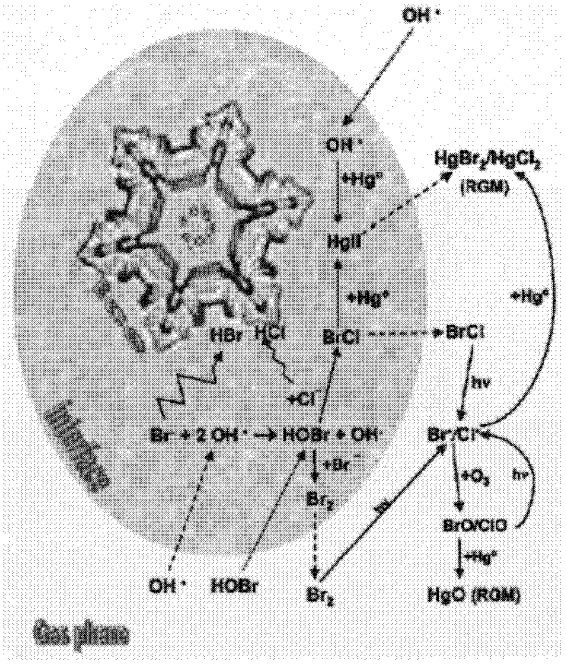


Figure 5. Potential Schematic chemical pathways during MDEs (source Lindberg et al.[27]).

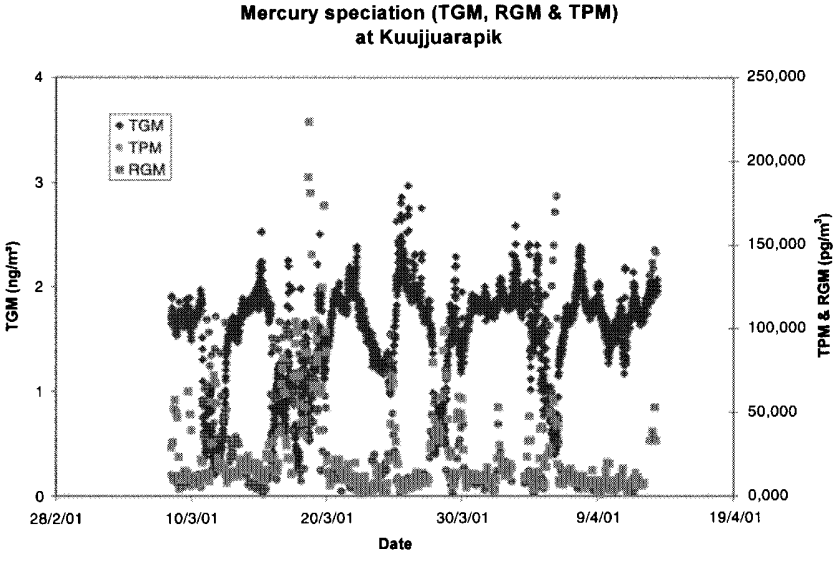


Figure 6. Time series of mercury species during MDEs in Kuujjuarapik .

Mercury species survey along MDEs (Figure 6) in Kuujjuarapik showed mercury conversion from gaseous elemental mercury to Reactive Gaseous Mercury and/or Particulate mercury.

Some snow surveys in the vicinity of Kuujjuarapik showed increase of mercury concentrations in snow-pack followed by a rapid lost through volatilisation back to the atmosphere (see below in section 4.6).

4.2 Dry deposition

The dry deposition velocity of gaseous mercury (Vdg) is typically governed by three factors, namely, turbulent diffusive transport in the atmosphere, molecular diffusive transport through the quasi-laminar sub-layer at the ground surface and uptake by the surface or vegetation. Since Gaseous Elemental Mercury (GEM) is relatively inert, it is likely that GEM does not deposit at the ground surface or with a Vdg of less than 0.03 cm/s [28], although uptake by surfaces (e.g., water, vegetation), controlled by Henry's law might be significant. However, as mentioned below, aquatic and marine studies have demonstrated that the large majority of aquatic ecosystems have been found to contain dissolved gaseous mercury at concentration which are supersaturated relative to the equilibrium values predicted by Henry's law. Therefore, GEM evasion at the water-air interface is a major feature of the global mercury cycle [8]. Reactive gaseous mercury (RGM), expected to represent mainly $HgCl_2$, is assumed to be readily taken up by vegetation surfaces and deposited rapidly, with a deposition velocity (Vdg) that approaches the maximum rate possible by turbulence, similar to the atmospheric acids HNO_3 and HCl [28]. The ratio of the molecular diffusivity of $HgCl_2$ and HNO_3 may be estimated from the square roots of their molecular weights [29] as about 0.5. Consequently, the transport resistance through the quasi-laminar sub-layer is about 75% larger than for HNO_3 [30], leading to an average deposition rate of about 2/3 the value for HNO_3 [28]. The deposition velocity of Particulate Mercury (PM) (Vdp) strongly depends on particle size, meteorology (atmospheric stability, relative humidity, and wind speed), and characteristics of the deposition surface. For example, deposition velocities of particles above short vegetation are about 3-5 fold less than above forest [31].

Milford and Davidson [32] compiled size-spectra of trace metals and inferred a mass median diameter (MMD) of 0.61 μm for Hg bound to particles, while Keeler *et al.* [33] observed an overall MMD of 0.80 μm, originating from a bi-modal distribution centred around 0.68 and 3.8 μm. The coarse mode of particulate mercury was correlated with the total aerosol mass and probably represents adsorption of gaseous mercury onto existing particles. With Vdp increasing more than linearly with particle size, the dry deposition flux of the coarse mode was estimated to be 4–5 times the fine PM flux.

Very few field studies account for atmospheric mercury speciation and deposition measurements (e.g., [6,7,34]). Mostly, mercury speciation and deposition are derived from modelling or/and surrogate estimation.

4.3 Rain scavenging

Wet removal of air pollutants from the atmosphere is significant (e.g., [35]) particularly for mercury (e.g., [36-39]). More precisely, wet scavenging and deposition of atmospheric mercury involves processes in both the gaseous and particulate phases.

Washout as well as rainout might be involved in the mercury scavenging process. The mercury concentration in precipitation is several orders of magnitude greater than that predicted by Henry's Law. Oxidation of elemental mercury (Hg^{o}) by ozone to a more soluble oxidation state (Hg II) followed by sorption mechanisms within the droplets might operate [14,37]. Particle-phase mercury might come from the adsorption of mercury onto soot particles within the droplets [40] as well as from the scavenging of atmospheric particles bearing Hg [38].

Mercury scavenging and deposition in precipitation are complex due to the physical mechanism involved, the volatility of mercury, its chemical speciation and reactivity (e.g., [41]).

Assuming an annual mean Hg° air concentration of 1.5 ng/m^3 and an annual average air temperature of 10 °C, the concentration of the truly dissolved mercury should be around 0.02 ng/L. Hence, this suggests that less than 0.5 % of the total dissolved phase mercury is truly dissolved elemental mercury (Hg^0) whereas most of the « dissolved » mercury in precipitation, namely the « operationally-defined dissolved phase » (i.e., < 0.45 µm), is in colloidal particle form or in molecular complexes. As a whole, mercury wet deposition involves more colloids and molecular complexes than large particles. Mercury concentrations in precipitation are typically ~ 3 – 15 ng/L.

4.4 Mercury gas exchanges

Until recently, mercury fluxes were quantified by estimations using mathematical models or by measuring the mercury accumulation in biological, soil and sediment samples. It is only in the last few years that technical improvements allowed a more or less direct measurement of mercury fluxes between air/soil and air/water compartments. Some of those methods are the micrometeorological techniques (such as the modified Bowen Ratio) and the dynamic flux chamber, which are simple and relatively reliable techniques.

4.4.1 Soil-air

Mercury fluxes have been measured in various locations in North America using both techniques coupled with an automatic mercury vapour phase analyser (namely, Tekran®). As a whole soil surface acted primarily as a source of atmospheric mercury, the most significant parameters correlated with soil-air Hg fluxes were turbulence and air temperature.

The temperature dependence of Hg fluxes over the soil surface is clearly shown by using the Arrhenius equation (Eq. 4),

$$k = A\, e^{-Ea/RT}, \qquad (4)$$

where, $\boldsymbol{k}$ is the flux of Hg, $\boldsymbol{R}$ is the gas constant, temperature ($\boldsymbol{T}$) is in degrees Kelvin, $\boldsymbol{A}$ is the preexponential factor and $\boldsymbol{E_a}$ is the activation energy.

4.4.2 Water-air

Transport of mercury from water bodies to the atmosphere (volatilisation) or atmospheric deposition are significant components for mercury budgets in lakes and rivers. Aquatic and marine studies have demonstrated that *in situ* synthesis of volatile Hg and its subsequent evasion at the water-air interface are major features of the global Hg cycle. Elemental mercury (Hg°) and dimethylmercury are the most volatile mercury forms. In general, the dissolved gaseous mercury (DGM) fraction in lake water consists principally of Hg°, with no or few significant contribution from volatile organic Hg species. In-lake biological and chemical processes for Hg° and methyl Hg compete for the reactive Hg. Hg (II) is methylated and accumulates in the food chain. Once Hg° is produced in the aqueous phase, it is more or less unreactive but when the level exceeds saturation it is lost from the system. The large majority of aquatic ecosystems studied so far have been found to contain dissolved gaseous mercury at concentrations that are supersaturated relative to the equilibrium values predicted by Henry's law. Evasion of elemental mercury was suggested to occur over ocean and from inland waters but was only measured directly in a few cases. A few instances of net deposition were observed with flux chamber studies over inland waters.

From many field observations, the most significant parameter correlated with water-air Hg fluxes was solar radiation suggesting photoreduction as an important aquatic process in the mercury water-air gas exchange.

4.4.2.1 Modelling approach: The mercury flux (F_m) across the water surface maybe parameterised using a two-layer model (Eq. 5). The two-layer model is a convenient but not necessarily a mechanistically accurate model, which depends on empirical relationships reported for other chemicals. There are two main conditions required to apply the model: (1) the chemical does not undergo any reaction within the layers, and (2) the concentrations at the boundaries of the layers are kept constant long enough that the concentration profile reaches a steady state.

The model [42] is as follows:

$$F_m = K_{ol} (C_w - C_a RT/H) \quad \textbf{(5)}$$

where H is the Henry's Law constant (Pa.m^3/mol), C_a (ng/m^3) the mercury air concentration (GEM), C_W (ng/m^3) the dissolved mercury concentration (DGM) and K_{ol} is the overall mass transfer coefficient (m/h). R is the ideal gas law constant (Pa.m^3/mol.K), and T is the temperature at the water-air interface (K°).

K_{ol} can be further broken down as (Eq. 6):

$$1/K_{ol} = 1/K_w + RT/HK_a \quad \textbf{(6)}$$

where, K_a and K_W are respectively the air and water mass transfer coefficients.

Since the Henry's Law for mercury is high (H = 0.29 or 729 Pa m^3/mol), most of the resistance to gas exchange lies in the water film (> 99 %). Hence, K_{ol} is expressed as K_w (after unit transformation).

The mass transfer coefficient (K_w) (cm/h) of Hg through the water layer can be correlated with the mass transfer of CO_2 across the interface as:

$$K_w \sim (0.45\ U_{10}^{\ 1.64})\,[Sc_w(Hg)/Sc_w(CO_2)]^{-0.5} \quad \textbf{(7)}$$

where U_{10} is wind speed at 10 m (m/s). This relationship is based on experiments with SF_6, a volatile compound with dominant resistance to transfer through the water film and is normalised to the appropriate Schmidt number (Sc) for CO_2 and Hg in water.

It has been demonstrated by Poissant *et al.* [43] that Hg fluxes under supersaturation conditions were driven (modulated) by K_w and not by the degree of saturation.

4.5 Aquatic chemistry

Mercury in aquatic systems includes the study of freshwater ecosystems and marine environment. For these two compartments, a detailed description about the incorporation processes and about the behaviour of this pollutant will be given. The mercury cycle in aquatic systems is summarised in Figure 7.

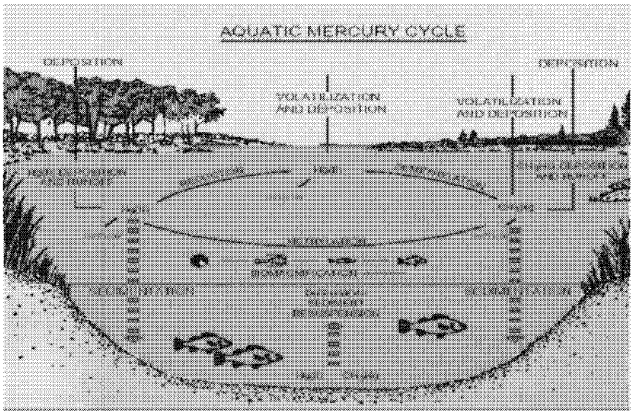


Figure 7. Mercury cycling pathways in aquatic environments are very complex. The various forms of mercury can be converted from one to the next; most important is the conversion to methylmercury (CH_3Hg+), the most toxic form. Ultimately, mercury ends up in the sediments, fish and wildlife, or evades back to the atmosphere by volatilisation. (from Lewis Publishers, an imprint of CRC Press).

4.5.1 Freshwater ecosystem

There are three main pathways by which mercury can enter the freshwater environment. Atmospheric deposition, by both wet and dry processes, of Hg (II) and methylmercury can directly enter water reservoirs. Runoff can be also a pathway for Hg (II) and methylmercury introduction in water bodies, especially bound to suspended soil/humus or adsorbed to dissolved organic carbon. At last, leaching of groundwater flow in the upper soil layers can be a source of Hg (II) and methylmercury in the freshwater ecosystems.

In freshwater reservoirs, mercury species will be mainly bounded to organic matter (from ~25% to ~60 %), as for example fulvic and humic acids, carbohydrates, carboxylic acids, amino acids and hydrocarbons [41]. Common measured mercury concentrations in surface fresh water range from 0.04-74 ng/L for lakes and 1-7 ng/L for rivers and streams [44] and 0.3-25 ng/L for drinking tap water in USA. Total mercury in lake waters are lower than the levels found in precipitation.

Once introduced in water reservoirs, mercury can be lost through drainage water, revolatilised to the atmosphere, stored in sediments or accumulated into the food chain. Methylmercury can represent up to 10 % of total mercury in freshwater bodies. These toxic compounds can be formed in the water column by both microbial action and abiotic processes. This is the first step for mercury introduction into the food chain [45]. Bioconcentration factors for accumulation of methylmercury (nearly 100% of mercury is methylmercury in fish can reach values up to 10^5-10^6 in fish [46].

Bacterial methylation rates increases when anaerobic conditions, low pH and high temperatures [44,47]. Hg° can be produced in the water by humic acid reduction or demethylation of methylmercury under sunlight. This elemental mercury can remain in the dissolved phase or volatilize. The main pathway for mercury removal from water is sedimentation of Hg (II) and methylmercury bound to particulate matter [48]. Total mercury concentrations tend to increase in lake waters especially in Canada and Northern countries. It has been shown that total mercury concentration increases when the pH of water decreases and when organic matter concentration in water increases.

4.5.2 Marine Environment

Marine environments can be divided into three reservoirs: coastal zones, areas of upwelling and open oceans. The open oceans, upwelling regions and coastal zones represent up to 90 %, 10% and ~0.1 % of

the total area of the oceans respectively. Ocean waters and ocean sediments represent the largest reservoir of mercury on the planet even if mercury concentrations can range from undetectable to over 1 µg/L [49].

In these three compartments, elemental mercury is deposited to the ocean waters by wet deposition. These precipitations allow the deposition of oxidised form of mercury produced in the clouds in the frame of complex oxidating chemistry. Mercury in ocean waters and specifically coastal zones can originate from riverine systems. Mercury upwelling can be a significant source to open oceans.

In the upper layers of the ocean, reactive mercury can be transported through attachment to particles to areas where oxygen content is lower and then can be methylated. Monomethylmercury is then produced in these anoxic regions (called mixed layer) below the thermocline (< 100 m above the surface) where it can be incorporated into the food chain [50-51]. The methylation rate appears to be correlated with the primary productivity [51]. In the subthermocline waters, reactive mercury can both form monomethylmercury and dimethylmercury under biotic factors. In the upwelling zones, methylmercury is converted in elemental mercury leading to a sursaturation of the elemental species in surface waters. The rate of volatilisation of elemental mercury from open oceans has been evaluated up to 1 % per day [52]. 10 to 30% of the reduction is attributed to abiotic factors, especially with sunlight in presence of fulvic and humic acids. For biotic factors, Mason *et al.* [52] estimate that bacteria and cyanobacteria could be responsible of mercury reduction.

In coastal zones, methylation of mercury can take place both in the water column near the oxycline and in the sediments [53]. The monomethylmercury formed in these places is transported to mixed layer where it can be accumulated in the food chain. This accumulation can be observed in community leaving in sediments and community leaving in the water column such as phytoplankton and zooplankton.

4.5.3 Aquatic ecosystem changes with industrialisation.

During pre-industrial times, Mason *et al.* [8] estimated that rivers injected ~ 60 tons/year to the ocean. Atmospheric deposition of mercury over the oceans represented ~600 tons/year balanced by ~600 tons/year evasion from the oceanic surfaces. The mixed layer of the ocean represented a pool of mercury of about 3,600 tons where 200 tons/year have been transferred to sediments. The current mercury budget in aquatic systems has changed. The mixed layer reservoir of mercury has increased by a factor of 3 while in the same period atmospheric emission have increased by a factor of 5. The mercury transported to deep ocean and the particulate removal has increased by a factor of 3.4. Rolfus and Fitzgerald [53] have concluded that increase in anthropogenic emissions of mercury would result in an increase of mercury deposition, and finally enhanced food chain bioaccumulation and higher concentrations of mercury in marine fish.

4.6 Mercury cycle in snow

The snow-pack is a medium that greatly interacts with a variety of atmospheric gases. Its role in the mercury depletion events in arctic and sub-arctic regions seems to be crucial though it is poorly understood. Furthermore, an understanding of the chemical and physical behaviour of Hg in snow is also required to interpret properly profiles from snow and ice cores [54].

4.6.1 Contamination of arctic regions by Mercury Depletion Events?

Experiments conducted in Arctic and sub-Arctic regions in spring have pointed out the rapid conversion (know as mercury depletion events, see section 4.1.1) of elemental mercury into more reactive forms [25,55]. These reactive forms are rapidly deposited onto snow surfaces resulting with higher mercury content observed in snow collected after mercury depletion events. The fate of deposited mercury is a question of high concern since large quantities of this toxic compound could contaminate water systems during snowmelt and then could enhance mercury levels in Arctic biota. Consequently, native population

with a high dietary component of fish and/or sea mammals such as Inuit and Cree Indians in Canada could be particularly exposed to this persistent pollutant.

Before addressing the question of mercury contamination, the fate of the deposited mercury must be elucidated. A part of deposited mercury will certainly be exported to water systems during snowmelt. However some chemical and physical processes that are not really understood, may affect mercury exchanges between snow and atmosphere. Thus the study of Hg behaviour in snow-pack has a predominant role in the understanding of the mercury cycle.

4.6.2 Processes at the origin of mercury exchanges between snow and atmosphere

The snow mantle is a dynamic medium: both physical and chemical processes can alter its chemical composition.

4.6.2.1 Physical processes: Complex processes occur in snow-packs: reactions on snow grains, photochemical reactions, diffusion, sorption and desorption [56]. The snow-pack is subject to temperature changes and air movements that can affect chemical species concentration and transport. Diffusion is thought to be a relatively slow transport process that is constrained by gradients in concentration and temperature. Another physical process, the ventilation, is of advective nature. Ventilation is caused by pressure variations from wind blowing over an uneven surface or from wind turbulence [57]. Ventilation is a phenomenon that increases the rate of chemicals transfer and exposes large part of a snow mantle to chemical exchanges [58].

4.6.2.2 Mercury chemistry in snow: Once deposited onto the surface or incorporated into the snow-pack, a part of Hg could be accumulated in water systems and become available for methylation. However chemical transformations of mercury in snow through redox reactions have become recently evident.

Observations realised by Ferrari *et al.* [59] in Greenland snow before the polar sunrise have shown a rapid decrease with depth of gaseous elemental mercury concentration present in the air of the snow-pack. The consumption of Hg° in the snow mantle could be the result of fast oxidation processes involving strong oxidative agents (e.g. halogen species).

On the other hand, supporting recent observations of atmospheric Hg° production during snowmelt [26], Hg° measurements made in the first centimetres of the snow-pack [60], it appears that mercury could be emitted from the snow-pack. Furthermore, several authors have already pointed out the question of mercury reactivity in snow [61-62]. Photoreduction processes and/or photo-induced reductions of divalent mercury complexes could be the chemical pathways at the origin of Hg° reemission from the snow-pack.

In Kuujjuarapik (a sub-arctic site, along the Hudson Bay), such processes may be illustrated by gaseous elemental mercury production in the snow-pack (Figure 8). These measurements show a diurnal cycle of mercury production, with a fast response to light suggesting a process of photochemical origin [63].

The cryosphere is undoubtedly a major component in the mercury cycle in the environment, but its role is complex and not well known. The snow-pack can collect deposited mercury and can transfer it to water reservoir, acting thus as a sink for atmospheric Hg. On the contrary, we have now evidences that snow-pack is also a source of Hg since Hg° can be released into the atmosphere at the snow-melt and in sunlight-irradiated snow-packs.

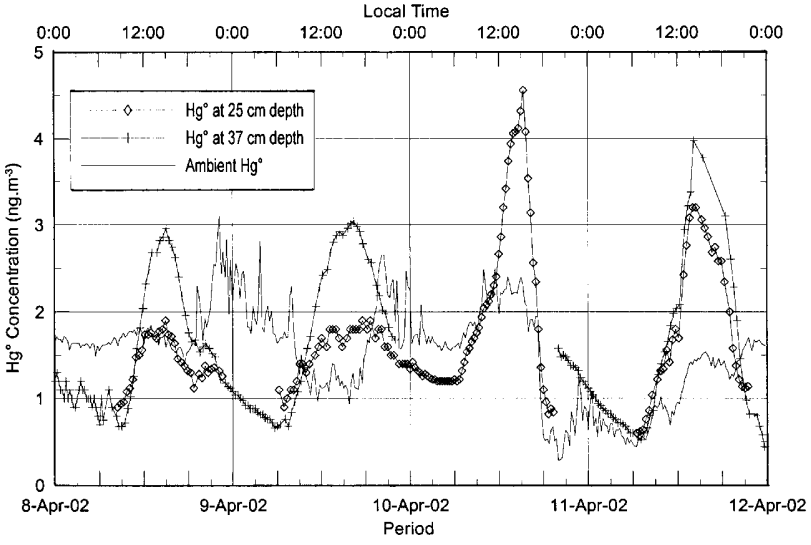


Figure 8: Diurnal cycle of gaseous elemental mercury present in the air of the snow-pack at Kuujjuarapik, Québec in April 2002. Hg° concentration measured at 25 and 37 cm below the snow surface shows higher levels than ambient air during the daytime. The maximum of Hg° production within the snow-pack occurs concurrently with the maximum of irradiation (around 3 PM).

4.7 Mercury Cycle in Sediments

Freshwater sediments and ocean sediments particularly constitute a large reservoir of mercury on earth. Moreover, sediments provide unique data of past and present Hg levels and allow the reconstruction of Hg deposition to water bodies.

4.7.1 Mercury incorporation in sediments

Once entering a freshwater system, mercury can remain in the water column or be lost from the water system. The loss occurs through the drainage water, the Hg volatilisation into the atmosphere, the incorporation in the food chain and Hg settling into the sediment [64]. High affinity of mercury for organic ligands on particles and colloids implies that Hg is easily transported to bed sediments from the water column. Since many organisms live in or are in contact with bed sediments, they may assimilate the bioavailable mercury and consequently expose the whole food chains to this toxic compound. For many lakes, sedimentation of Hg^{2+} and methylmercury bound to particulate matter is a dominant process for removal of Hg from the water column [45]. In a marine environment, owing to the long water mixing cycles, the sedimentation rates are very low, thus the removal of Hg from the water is expected to be slower.

4.7.2 Mercury species and transformations in sediment

Once present in sediments, mercury can undergo physicochemical and biological transformations leading to its accumulation in the sediment or its release to the water body. Additionally, diffusion and advection are some physical processes likely to affect Hg distribution and mobilisation in sediments.

It is often not clear whether $HgCl_2$ or $Hg(OH)_2$ organic complexes (more susceptible to methylation) will be the predominant species of mercury, or HgS and HgO (unreactive forms) will predominate [64]. Recently, it has been demonstrated that most of the mercury (85%) present in lake sediments is bound to the NaOH-extractable organic matter [65]. In anoxic sediments, Hg major form is HgS, as cinnabar (red) or metacinnabar (black). Mercury sulphide (HgS) is a stable compounds extremely insoluble that remains unreactive in anoxic conditions. It can adsorb to or co-precipitate with acid sulphide and pyrite. This fraction of mercury is poorly available for uptake by organisms.

In sediment, incorporated divalent mercury can be reduced to elemental mercury (Hg°) and released back to the water system or it can be involved in methylation-demethylation cycles. Methylated mercury (e.g. monomethylmercury CH_3Hg^+) can also be reduced to Hg° or be released into the water reservoir (Figure 9)

Methylation of inorganic mercury species is the key step in the entrance of Hg in the food chains. This process favoured under anoxic conditions in freshwater sediments lead to the formation of a Hg specie bioavailable with the ability to magnify. Indeed, inorganic Hg can be transformed to monomethylmercury through biotic process. The sulphate-reducing bacteria *Desulfovibrio desulfuricans* may be the primary group of organism responsible for this reaction [66]. Mercury bioavailabiliy and its behaviour in sediments depends upon several factors (pH, redox potential and temperature), moreover the geochimical composition (particle size, organic matter content, metal oxide and sulphide contents) and biological factors (feeding behaviour and uptake rate) are parameters affecting the bioavailabiliy of Hg [67].

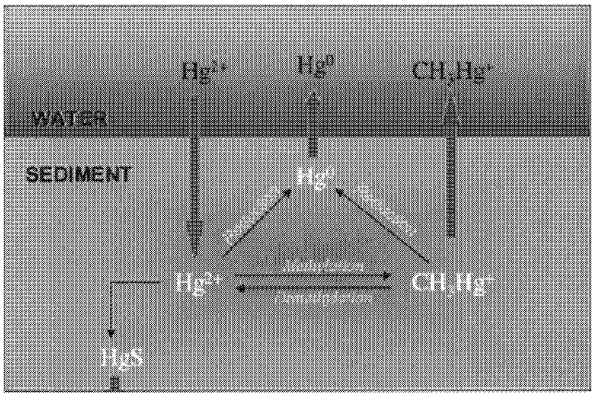


Figure 9: Conceptual diagram of mercury cycling in sediment.

4.7.3 Sediments as an archive of past Hg deposition

Lake sediments constitute an archive of past and present inputs of Hg to a lake. When lake sediments are carefully dated, they provide a recording over long periods of the total mercury concentration. Then, a reconstruction of local and regional trends in Hg deposition to water bodies is possible. For instance, Hg concentration profiles in sediment cores from a natural lake on the Upper Mississippi River record the history of the lake contamination that began with European settlement in the early 1800's, peaked after the second world war and declined to current levels [68]. Lake-sediment records have also shown that atmospheric Hg deposition could have increased by a factor 3-4 since pre-industrial times [69].

Nevertheless the use of sediments as an archive implies that once sedimented Hg does not undergo migration by remobilization during diagenesis [70]. These chemical, physical, and biological changes that affect sediment after its initial deposition and during and after its slow transformation into sedimentary rock can alter the information contained in the sediment core. In this particular case, the sediment cores do not faithfully reflect atmospheric trends and fluxes in their Hg profiles.

5 INTERNATIONAL REGULATION

Mercury is a global pollutant requiring global initiatives. Its mitigation has to be addressed under a sustainable approach embracing the "Act locally: thing globally" paradigm. In that spirit, the Governing Council of the United Nations Environment Programme (UNEP), under the Governing Council decision 21/5, undertakes a global assessment of mercury and mercury compounds, in co-operation with other members of the Inter-Organization Programme for the Sound Management of Chemicals (IOMC). The Governing Council of the United Nations Environment Programme requests ongoing actions and compile information about future plans at the national, sub-regional or regional levels for controlling releases, and limiting use and exposures, including waste management practices on mercury. It is showed in the *UNEP-Global Mercury Assessment report* that the environmental authorities in many countries consider mercury to be a high-priority substance with recognised adverse effects. They are aware of the potential problems caused by use and release of mercury and mercury compounds, and have found it necessary to protect health and the environment from its adverse effects by implementing measures at national level to limit or prevent certain uses and releases. However, it is also clear that because of mercury's persistence in the environment and the fact that it is transported over long distances by air and water, crossing borders and often accumulating in the food chain far from its original point of release, a number of countries have concluded that national measures might not be fully sufficient. These countries have initiated measures at regional, sub-regional and international level to identify common reduction goals and ensure co-ordinated implementation for international regulation of mercury.

6. CONCLUSION

Mercury has an extremely complex cycle in the environment as presented in this chapter. All the environmental bodies are active for mercury. They can be either a source or a sink of this pollutant. They can be compartments where inorganic mercury can be transformed in organic mercury, directly bioaccumulated in the food chain, leading to toxicological and eco-toxicological effects.

The atmosphere appears to be a key reservoir for mercury transport and deposition to other bodies like oceans, biosphere, and ice caps. As presented in this chapter, mercury has particular physical and chemical properties. It is a really volatile metal, and its volatilisation is directly connected to temperature conditions. Global warming is a subject of major concern since a decade. The climate scientific community agrees to say that in the next century the global temperature of the atmosphere would probably increase from about 1.5 to 4 °C. What would be the result of such an increase on the biogeochemical cycle of mercury? What would be the changes in mercury emission fluxes to the atmosphere from upper layers of the oceans? From soils dramatically contaminated by human activities like in North and South America? This global warming might have also consequences on the water cycle and especially the cloud cover. What would be the changes in mercury atmospheric chemistry in clouds?

This global warming might have also consequences on seasonal snow precipitation (intensity and duration). What would be the result of this evolution on mercury chemistry in polar places and the transfer of mercury to ecosystems when snowmelt?

This question of the relation between global warming and mercury cycle appears to be a new and exciting field of research for the mercury community.

Acknowledgements

We would like to thank the Consulat de France in Québec and especially M. Alain Péguy for its help for North Canada Arctic Research and exchanges between French and Québec teams.
LP would like to thank the St. Lawrence Action Plan (Environment Canada) and the Northern Contaminant Programme (Department of Indian Affairs and Northern Development) for their financial

support. Special thanks to Martin Pilote (research assistant) for his wonderful field and laboratory research support, Dr. A Richter, University of Bremen, Germany, for the Gome BrO mapping and Pr C. Boutron and Dr C. Ferrari for their invitation for the oral presentation during ERCA 2002. AD & CF would like to thank the French polar institute, Paul Emile Victor Institute (I.P.E.V.) for its financial support (Program CHIMERPOL n°399) for the Arctic expeditions and researches on mercury. Great thanks also addressed to our partners, the Royal Danish Air Force (R.D.A.F.) and especially John Lau Hansen, Arctic coordinator, the crew of Station Nord, Greenland (Jakob O. Larsen, Thomas A. Iversen, Asger Mathiesen, Martin R. Arvensen and Dennis P. Christensen), the National Environmental Research Institute (N.E.R.I.) from Roskilde (Denmark), the Agence de l'Environnement et de la Maîtrise de l'Energie (A.D.E.M.E.) and finally the French Ministry of the Environment.

References

[1] Imura N., Sukegawa E., Pan S.K., Nagao, K., Kim J.Y., Kwan T., Ukita T., *Science*, **172** (1971) 1248–1249.
[2] Nriagu J.O., *Nature* **338** (1989) 47-49.
[3] Pirrone N., Keeler G., and Nriagu J.O., *Atmos. Environ.* **30** (1996) 2981-2987.
[4] Olmez I. and Ames M.R., *Pure Appl. Chem.* **69** (1997) 35-40.
[5] Slemr F., Seiler W. and Schuster G. J., *Atmos. Chem.* **3** (1985) 407-434
[6] Johnson D.L. and Braman, R.S., *Environ. Sci. Technol.* **8** (1974) 996-1003.
[7] Lindberg S.E. and Stratton W.J., *Environ. Sci. Technol.* **32** (1998) 49-57.
[8] Mason R.P., Fitzgerald W.F. and Morel F.M.M., *Geochim. Cosmochim Acta* **58** (1994) 3191-3198.
[9] Ariya P.A., Khalizov A. and Gidas A., *J. Phys. Chem. A.* **106** (2002) 7310-7320.
[10] Lin C.J. and Pehkonen S.O., *Atmos. Environ.* **33** (1999) 2067-2079.
[11] Sommar J., Atmospheric chemistry of mercury: kinetics, mechanisms and speciation 1997 Department of inorganic chemistry, Göteborg University, Chalmers, Sweden, report OOK 97:01.
[12] Seigneur C., Wrobel J. and Constantinou E., *Environ. Sci. Technol.* **28** (1994) 1589-1597.
[13] Schroeder W.H., Yarwood G. and Niki H., *Water Air Soil Pollut.* **56** (1991) 653-666.
[14] Munthe J., *Atmos. Environ.* **26A** (1992) 1461-1468.
[15] Hall B., *Water Air Soil Pollut.* **80** (1995) 301-315.
[16] Lin C.J. and Penkonen S.O., *Atmos Environ.* **31** (1997) 4125-4137.
[17] Kobayashi T., *J. Japan Soc. Air Pollut.* **22** (1987) 230-236.
[18] Impey G.A., Shepson P.B., Hastie D.R., Barrie L.A. and Anlauf K.G., *J. Geophys. Res.* **102D** (1997) 16005-16010.
[19] Menke R. and Wallis G., *Am. Ind. Hyg. Assoc. J.* **41** (1980) 120-124.
[20] Lui P.Y., Rasmussen P.E., Roussel P.B. and Lin X., A study of the atmospheric transport, transformation and deposition of mercury 1994, Canadian Electrical Association, report No. 9237G950.
[21] Sommar J., Hallquist M., Ljungström E. and Lindquist O., *J. Atmos. Chem.* **27** (1997) 233- 247.
[22] Brosset C., *Water Air Soil Pollut.* **34** (1987) 145-166.
[23] Munthe J. and McElroy W.J., *Atmos. Environ.* **26A** (1992) 553-557.
[24] Xiao Z.F., Strömberg D. and Lindqvist O., *Water Air Soil Pollut.* **80** (1995) 789-198.
[25] Schroeder W.H., Anlauf K.G., Barrie L.A., Lu J.Y., Steffen A., Schneeberger D.R. and Berg T., *Nature* **394** (1998) 331-332.
[26] Lindberg S.E., Brooks S., Lin C.-J., Scott K., Meyers T., Chambers L., Landis M., and Stevens R., *Water Air Soil Pollut.* **5-6** (2001) 295-302.
[27] Lindberg S.E., Brooks S., Lin C.-J., Scott K.J., Landis M.S., Stevens R.K., Goodsite M., Richter A., *Environ. Sci. Technol.* **36** (2002) 1245-1256.
[28] Lee D.S., Nemitz E., Fowler D., Hill P., Clegg S. and Kingdon R.D., Sources, Sinks and Levels of Atmospheric Mercury in the UK, Defense Evaluation and Research Agency, reportDERA/AS/PTD/CR000114, August 2000, 133 p.

[29] Wesley, M. L., *Atmos. Environ.* **23** (1989) 1293–1304.
[30] Garland J.A., The dry deposition of sulphur dioxide to land and water surfaces. Proceedings of the Royal Society of London A 354 (1977) pp. 245–268.
[31] Caffrey P.F., Ondov J.M., Zufall M.J. and Davidson C.I., *Environ. Sci. Technol.* **32** (1998) 1615-1622.
[32] Milford J.B. and Davidson C.I., *J. Air Pollut. Control Assoc.* **35** (1985) 1249–1260.
[33] Keeler G.J., Glinsorn G. and Pirrone N., *Water Air Soil Pollut.* **80** (1995) 159-168.
[34] Malcolm E.G. and Keeler G.J. *Environ. Sci. Technol.* **36** (2002) 2815-2821.
[35] Poissant L., Schmit J.P. and Béron P., *Atmos. Environ.* **28** (1994) 339-346.
[36] Lindqvist O. and Rhode H., *Tellus* **37B** (1985) 136-159.
[37] Iverfeldt A., *Water Air Soil Pollut.* **56** (1991) 251-265.
[38] Lamborg C.H., Fitzgerald W.F., Vandal G.M. and Rolfhus K.R., *Water Air Soil Pollut.* **80**, (1995) 189-198.
[39] Burke J., Hoyer M., Keeler G. and Scherbatskoy T., *Water Air Soil Pollut.* **80** (1995) 353- 362.
[40] Petersen G., Iverfeldt A. and Munthe J., *Atmos. Environ.* **29** (1995) 47-67.
[41] Lindqvist O., Johansson K., Aastrup M., Anderson A., Bringmark L., Hovenius G., Hakanson L., Iverfeldt A., Meili M., and Timm B., *Water Air Soil Pollut.* **55** (1991) 1-261.
[42] Liss P.S. and Slater P.G., *Nature* **247** (1974) 181-184.
[43] Poissant L., Amyot M., Pilote M. and Lean D.R.S., *Environ. Sci. Technol.* **34** (2000) 3069- 3078.
[44] New Jersey Department for Environmental Protection and Agency. Final report on Municipal Solid Waste incineration. Volume II: Environmental and Health Issues 1993.
[45] Sorensen J.A., Glass G.E., Schmidt K.W., Huber J.K. and Rapp J.G.R., *Environ. Sci. Technol.* **24** (1990) 1716-1727.
[46] Bloom N.S., *Can. J. Fisher. Aq. Sci.* **49** (1992) 1010-1017.
[47] Winfrey M.R. and Rudd J.W.M., *Environ. Toxicol. Chem.* **9** (1990) 853-869.
[48] Fitzgerald W.F. and Clarkson T.W., *Envir. Health Perspec.* **96** (1991) 159-166.
[49] Nriagu J.O., The Biogeochemistry of Mercury in the Environment. Elsevier/North Holland. Biomedical Press : New York (1979).
[50] Mason R. and Fitzgerald W., *Deep Sea Res.* **40(9)** (1993) 1897-1924.
[51] Mason R. and Fitzgerald W., Sources, Sinks and Biogeochemical Cycling of Mercury in the Ocean. In Global and Regional Mercury Cycles : Sources, Fluxes and Mass Balances. Edited by : W. Bayesens, R Ebinghaus, and O. Vasiliev. Kluwer Academic publishers (1996), (Netherlands), 249-272.
[52] Mason R., Fitzgerald W. and Egmond H., *Water Air Soil Pollu.* **80** (1995) 775-787.
[53] Rolfus K. and Fitzgerald W., *Water Air Soil Pollu.* **80** (1995) 291-297.
[54] Boutron C.F., Vandal G.M., Fitzgerald W.F. and Ferrari C.P., *Geophys. Res. Lett.* **25** (1998) 3315-3318.
[55] Poissant L., 2001. Atmospheric mercury transport, oxidation and fallout in northern Québec (Nunavik) : an important potential route of contamination. pp. 125-129: Northern Contaminants Program, Synopsis of Research 2000-2001, Indian and Northern Affairs Canada.
[56] Dominé F. and Shepson P.B., *Science* **297** (2002) 1506-1510.
[57] Colbeck S.C., J. Glaciol. **35** (1989) 209-213.
[58] Albert M.A. and Shultz E.F., *Atmos. Environ.* **36** (2002) 2789-2797.
[59] Ferrari C.P., Dommergue A. and Boutron C.F., *J. Geophys. Res.* (2002) submitted.
[60] Steffen A., Schroeder W.H., Bottenheim J., Narayana J. and Fuentes J.D., *Atmos. Environ.* **36** (2002) 2653-2661.
[61] Ferrari C.P., Dommergue A., Veysseyre A. Planchon F. and Boutron C.F., *Sci. Total Environ.* **287** (2002) 61-69.
[62] Lalonde J.D., Poulain A.J. and Amyot M., *Environ. Sci. Technol.* **36** (2002) 174 -178.
[63] Dommergue A., Ferrari C.P. Poissant L. and Boutron C.F., *Environ. Sci. Technol.* (2002) submitted.

[64] United States Environmental Protection Agency, Mercury Study Report to Congress. EPA- 425/R-97-003, Office of Air Quality Planning and Standards, Office of Research and Development, US Government Printing Office, Washington, DC, December 1997.
[65] Dmytriw R., Mucci A., Lucotte M. and Pichet P. *Water Air Soil Pollu.* **80** (1995) 1099- 1103.
[66] Compeau G.C. and Bartha R., *Appl. Environ.Microbiol.* **50** (1985) 498-502.
[67] Canadian Council of Ministers of the Environment, Canadian sediment quality guidelines for the protection of aquatic life: Mercury. In: Canadian environmental quality guidelines, 1999, Canadian Council of Ministers of the Environment, Winnipeg.
[68] Balogh S.J., Engstrom D.R., Almendinger J.E., Meyer, J.L. and Johnson, D.K., *Environ. Sci. Technol.* **33** (1999) 3297-3302.
[69] Swain E.B., Engstrom D.R., Brigham M.E., Henning T.A. and Brezonik P.L., *Science* **257** (1992) 784-787.
[70] Gobeil C., Macdonald R.W. and Smith B., *Environ. Sci. Technol.* **33** (1999) 4194-4198.

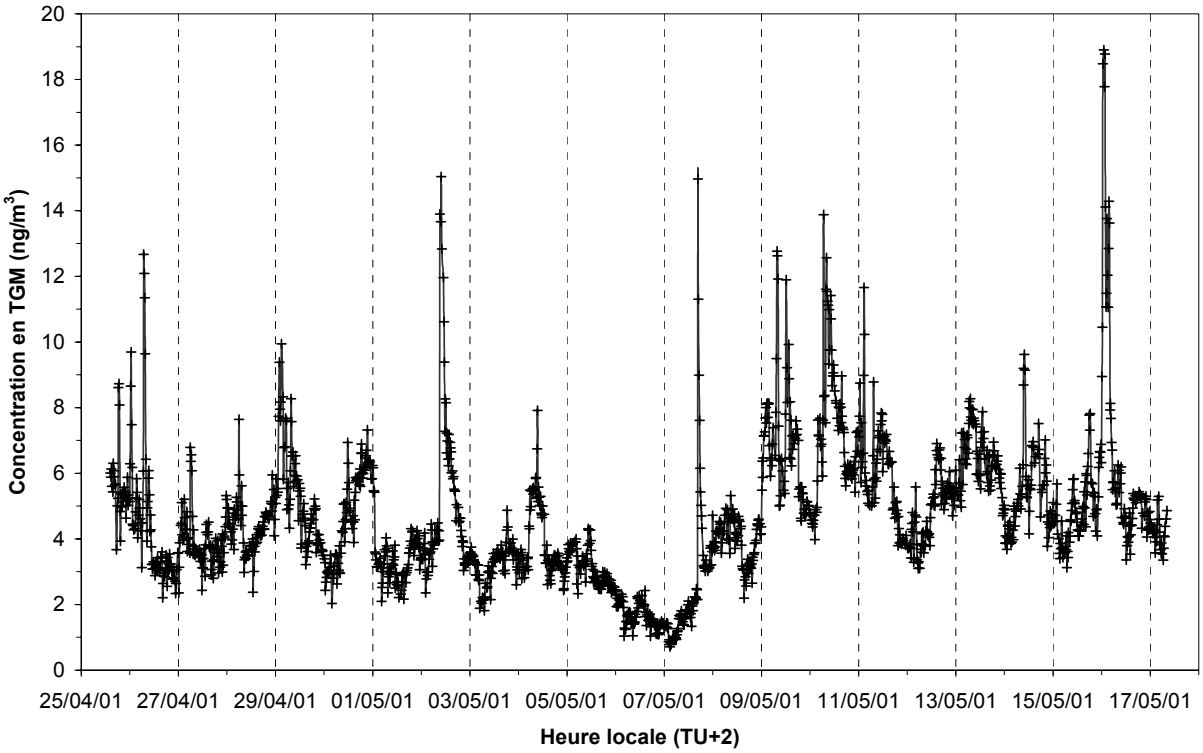
ANNEXE B

Suivi continu des concentrations en mercure gazeux atmosphérique (Total Gaseous Mercury, ou TGM) en milieu urbain à Grenoble

(avril-mai 2001)

- **Lieu :** Boulevard Foch, Grenoble, site urbain du réseau de mesures ASCOPARG
- **Période :** du 25 avril-17 mai 2001
- **Instrument et configuration :** Analyseur de mercure gazeux Gardis, filtre (0,5 µm)

  Débit : 1 litre/minute
  Prélèvement de 10 litres d'air ambiant, hauteur ~ 4m
  Intervalle d'échantillonnage : 15 minutes
- **Informations complémentaires disponibles (ASCOPARG) :** concentrations en NO_x, CO, SO_2, PM_{10} et trafic routier sur l'ensemble du boulevard.



Moyenne	4,67 ng/m^3
Ecart-type	2,12 ng/m^3
Intervalle de confiance (99%)	0,13 ng/m^3
Nombre de valeurs	1795
1er quartile	3,35 ng/m^3
Médiane	4,33 ng/m^3
3ème quartile	5,65 ng/m^3

ANNEXE C

Influence of anthropogenic sources on Total Gaseous Mercury variability in Grenoble suburban air (France)

2002

A. Dommergue, C.P. Ferrari, F. Planchon, C.F. Boutron
The Science of The Total Environment 297, 203-213.

ELSEVIER

The Science of the Total Environment 297 (2002) 203–213

the Science of the Total Environment
An International Journal for Scientific Research into the Environment and its Relationship with Man

www.elsevier.com/locate/scitotenv

Influence of anthropogenic sources on total gaseous mercury variability in grenoble suburban air (France)

Aurélien Dommergue[a], Christophe P. Ferrari[a,b,*], Frédéric A.M. Planchon[a], Claude F. Boutron[a,c]

[a]*Laboratoire de Glaciologie et Géophysique de l' Environnement du CNRS, 54 rue Molière, BP 96, 38402 Saint Martin d'Hères, France*

[b]*Institut des Sciences et Techniques de Grenoble, Université Joseph Fourier, 28 Avenue Benoît Frachon, BP 53, 38041 Grenoble, France*

[c]*Unités de Formation et de Recherche de Mécanique et de Physique, Université Joseph Fourier (Institut Universitaire de France), BP 68, 38041 Grenoble, France*

Received 7 September 2001; accepted 8 March 2002

Abstract

Total gaseous mercury (TGM) has been monitored at Champ sur Drac, a suburban site of Grenoble in southern east France. TGM measurements have been made over 4 periods of approximately 10 days throughout 1999–2000 using cold vapour atomic fluorescence absorption technique. The first monitoring campaign was initiated on November 4, 1999, followed by three other campaigns respectively on January 12, 2000, April 10, 2000 and July 17, 2000. Concurrent monitoring of O_3, NO, NO_2, SO_2 and of meteorological parameters have also been performed. The mean TGM concentration was 3.4 ng m^{-3} with maximum hourly mean concentration of 37.1 ng m^{-3}. Although mean TGM concentration was not greatly different from those previously measured in the troposphere, the greater TGM variability as well as the occurrence of high TGM concentration linked to particular wind conditions suggested the strong influence of anthropogenic sources. The chlor-alkali plant located nearby, the others chemical industries using fuel combustion and the municipal waste incinerator were thought to contribute to mercury pollution events. © 2002 Elsevier Science B.V. All rights reserved.

Keywords: Total gaseous mercury; Atmosphere; Variability; France; Anthropogenic sources

1. Introduction

Since the pollution prevention concept emerged many years ago (Pacyna, 1986), there has been a growing concern about air quality in urban areas. To improve urban air quality, environmental policy makers expressed widespread interest in controlling and regulating major gaseous pollutants such as O_3, CO, NO, NO_2, SO_2 and volatile organic compounds. However gaseous mercury supervision is only from time to time included in urban pollution monitoring whereas the knowledge of its

*Corresponding author. Tel.: +33-4-76-82-42-00; fax: +33-4-76-82-42-01.

E-mail address: ferrari@glaciog.ujf-grenoble.fr (C.P. Ferrari).

0048-9697/02/$ - see front matter © 2002 Elsevier Science B.V. All rights reserved.
PII: S0048-9697(02)00133-X

distribution and transport pathways are of critical importance. Enlarging air pollution monitoring program to atmospheric gaseous mercury survey can only ensure this.

Gaseous elemental mercury (Hg^0) is the dominant form (~98% e.g. Poissant, 2000) of mercury in the atmosphere. Elemental mercury is very insoluble, unreactive (Schroeder and Munthe, 1998; Tokos et al., 1998) and thus has a residence time in the atmosphere of approximately 0.5–2 years (Lindqvist and Rodhe, 1985; Slemr et al., 1985; Munthe and McElroy, 1992). Therefore Hg^0 is well mixed atmospherically and total gaseous mercury (TGM) concentration is in the range 1–5 ng m^{-3} in the troposphere (Lee et al., 1998; Ebinghaus and Slemr, 2000; Urba et al., 2000).

Mercury is emitted into the atmosphere from a variety of natural and anthropogenic sources. The natural sources include volcanoes, crustal degassing, forests, lakes and oceans (Lindqvist and Rodhe, 1985; Mason et al., 1994), while fossil-fuel combustions, incineration, metallurgical processes and chlor-alkali plants constitute the largest part of anthropogenic Hg emissions (Pirrone et al., 1996). In French urban areas, waste incineration is the major source of Hg (CITEPA, 2000). The other contributions are coal combustion followed by chlor-alkali plants, wood combustion and metallurgic processes. Once emitted, mercury is involved in many physical and chemical transformations (Schroeder and Munthe, 1998; Lin and Pehkonen, 1999) and can be deposited by wet and dry processes to environmental surfaces. These deposition processes are more efficient if mercury is in the +II oxidation state (Lindberg and Stratton, 1998).

Since information on background concentrations and anthropogenic sources are still lacking for many places in Europe, we present here the first automated long-term, high time resolution measurements of TGM concentration in France. To our knowledge, this report constitutes the first presentation of extended atmospheric mercury data from a site in France. We attempted to compare these data with other pollutants (O_3, NO, NO_2, SO_2) concentrations and meteorological parameters (wind speed, wind direction, atmospheric pressure, temperature, solar irradiation and precipitation intensity). An assessment of potential anthropogenic mercury sources and their influence on our measurement site are also provided.

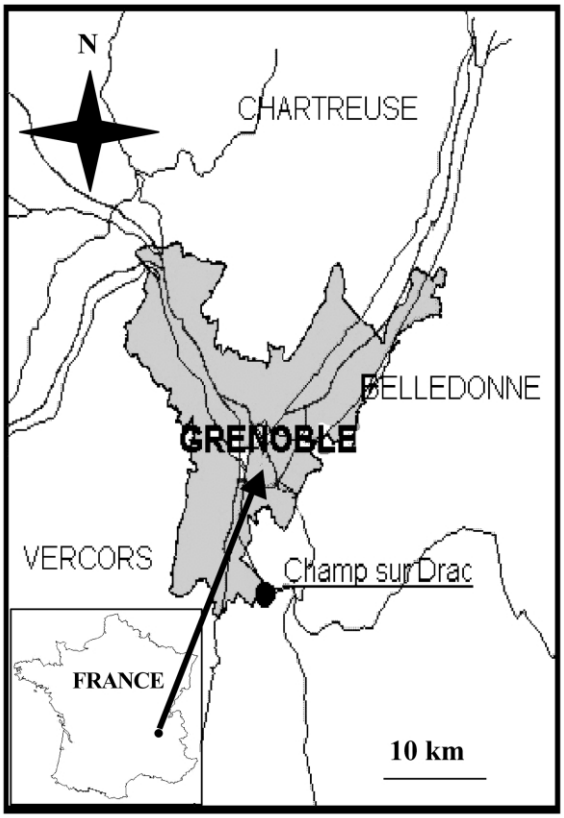


Fig. 1. Map of Grenoble area located in the south east of France.

2. Material and methods

2.1. Site characteristics

TGM concentrations were determined in the vicinity of Grenoble in the south east of France (Fig. 1). The measurement station is located at Champ sur Drac (45.080°N, 5.730°E, 267 m a.s.l.) which is a suburban site of Grenoble, characterized by an industrial zone in the north and particularly a chlor-alkali plant (Fig. 2) using mercury cell process. Grenoble (~400 000 inhabitants) is ~10 km north from the site and has one of the largest municipal waste incinerator in the area.

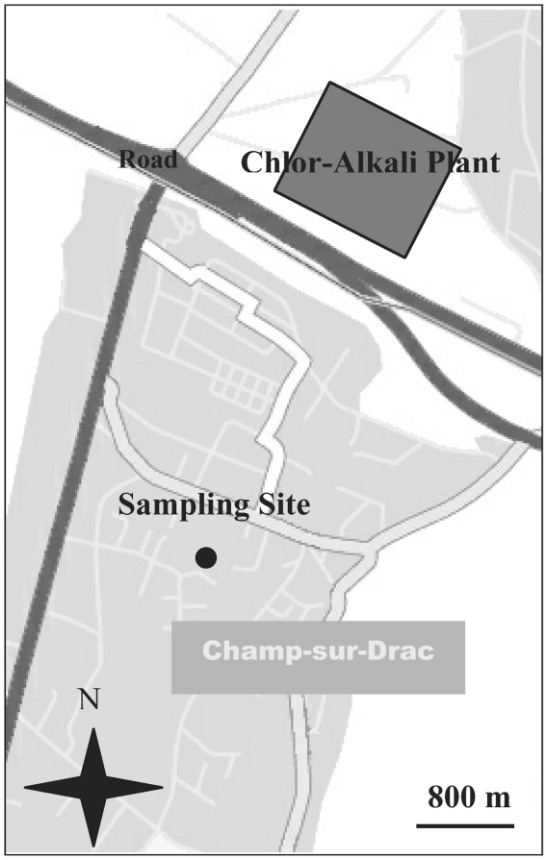


Fig. 2. Sampling site location.

2.2. Sampling and analysis

TGM measurements were performed during four ~10-days campaigns. The first campaign was initiated on November 4, 1999. Others measurements followed respectively on January 12, 2000, April 10, 2000 and July 17, 2000.

Air samples were automatically collected outside with a Teflon line at 3 m above the ground. We initiated routine measurements with an automated Gardis 1A+ analyser (Ekoservis, Lithuania) using the double amalgamation technique followed by cold vapour atomic absorption spectrometry (C.V.A.A.S.). During each campaign TGM concentrations were measured every 15 min, 24 h a day. The analyser, housed in air-conditioned shelter, was programmed to sample air at a flow rate of 1 l min^{-1}. Particulate matter was removed by 25-mm diameter Teflon filter (0.5 μm). The performances of the Gardis analyser for TGM monitoring have already been verified successfully through atmospheric measurements (Urba et al., 1995; Tan et al., 2000; Urba et al., 2000) and international intercomparison exercises (Ebinghaus et al., 1999; Munthe et al., 2001). Full details concerning accuracy and precision of our instrument can be found elsewhere (Ferrari et al., 2000) and calibration procedures and curves are given in Ferrari et al. (2002). A detection limit of approximately 0.1 ng m^{-3} was achieved.

Moreover concurrent monitoring, recorded every 15 min, of meteorological parameters (wind speed, wind direction, atmospheric pressure, temperature, solar irradiation and precipitation intensity) and of O_3, NO, NO_2, SO_2 facilitates the interpretation of Hg data.

3. Results and discussion

3.1. Annual, seasonal and diurnal variability of TGM

A statistical summary of TGM data subdivided into their respective seasons is presented in Table 1. The mean seasonal TGM concentration varies throughout the year from 1.9 to 4.8 ng m^{-3}. The mean TGM concentration (+1 S.D.) calculated over the year is 3.4 ± 3.6 ng m^{-3} ($N = 3596$). Maximum TGM concentration was recorded in July (45.9 ng m^{-3}) with an hourly mean concentration of 37.1 ng m^{-3} for this event.

Ozone mean concentrations are ranging from ~7 ppbv for winter data to ~30 ppbv for summer data with peaks up to ~70 ppbv. In southern Quebec, Poissant (1997) observed some evidence of chemical oxidation of TGM by ozone under high water vapour mixing ratio and ozone concentration higher than 30 ppbv. In Champ sur Drac, no significant correlation was noticed between TGM and ozone values. One cannot conclude that there is no oxidation of Hg^0 by ozone. It rather confirms that this reaction is slow and that reactions in urban atmosphere are various and complex.

The average TGM concentration for each season as well as for the entire set of data are comparable

Table 1
Statistical summary of TGM data at Champ sur Drac in 1999–2000

Season	Period	TGM (ng m^{-3})						
		Mean	S.D.	Min.	25% percentile	Median	75% percentile	Max.
Fall	11/04/99–11/16/99	4.8	4.0	0.5	2.1	3.1	6.3	26.9
Winter	01/12/00–01/24/00	3.1	2.4	0.1	1.3	2.8	4.6	16.1
Spring	04/10/00–04/20/00	1.9	2.3	0.2	0.6	1.0	2.3	17.3
Summer	07/17/00–07/31/00	3.7	4.7	0.1	1.0	2.1	4.5	37.1
Overall		3.4	3.6	0.1	1.1	2.3	4.4	37.1

to those typically measured in the troposphere (i.e. in the range 1–5 ng m^{-3}, e.g. Lee et al., 1998; Ebinghaus and Slemr, 2000; Urba et al., 2000). Nevertheless, as regarding the temporal variability of 15 min TGM data (Fig. 3), one can notice that under particular wind conditions a strong influence of anthropogenic sources of Champ sur Drac and Grenoble is observed. Although low TGM concentrations (approx. 2 ng m^{-3}) are the most recurrent, there are many peaks above 10 ng m^{-3} in each campaign (approx. 10% of fall and summer data).

There are limited published data in France with which to compare our measurements. It is thus difficult to address a precise comparison regarding the Hg levels in French cities. Nonetheless, Hg^0 has already been determined in a few air samples in Bordeaux (Pécheyran et al., 2000) using a different technique. They found mean Hg^0 concentrations of 2.7 and 4.0 ng m^{-3} in open urban area and suburban sites respectively. However, the number of samples collected was limited and inadequate to discuss on TGM variability.

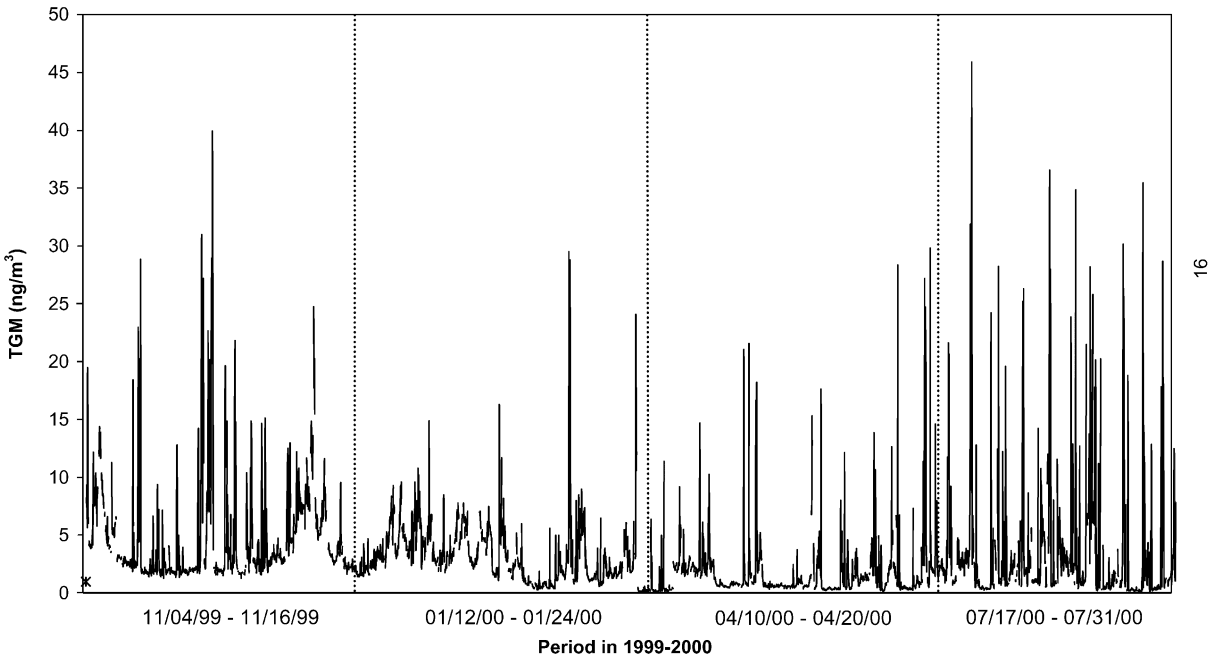


Fig. 3. Temporal variability of TGM (15 min data) at Champ sur Drac in 1999–2000.

On the other hand, several atmospheric TGM monitoring campaigns have been already achieved in the rest of the world. Measurements made in clean atmosphere have shown relatively similar pattern with concentration of the order of 1.5 ng m^{-3} and with a variability of low amplitude. Indeed, in the atmosphere over the southern Baltic Sea coast, Urba et al. (2000) reported mean TGM concentration of 1.37 and 1.94 ng m^{-3} (in the range 0.68–2.20 ng m^{-3} and 0.98–3.81 ng m^{-3}, respectively). Schroeder and Munthe (1998), during the first winter cruise of the 'Polarstern' from Germany to the Nordic Seas recorded a mean concentration of 1.47 ng m^{-3} (0.67–2.82 ng m^{-3}). Measurements performed at the summit of Wank mountain in Germany (Slemr and Scheel, 1998) showed data ranging from 1.80 to 3.77 ng m^{-3} with an annual mean of 1.82 ng m^{-3} for the year 1996. More recently a coordinated study in Europe showed mean TGM concentration in the range of 1.6–2.4 ng m^{-3} in the Northern Europe and the Mediterranean area (Wängberg et al., 2001).

However Lee et al. (1998) mentioned a greater variability for measurements made closer to sources. It is well illustrated by measurements reported by Poissant (2000) around Montreal that show low TGM mean concentration with highly variable concentration. Although our mean TGM concentration is obviously higher owing to the proximity of strong Hg sources, our measurements reveal a similar pattern, since the variability and the amplitude of TGM concentrations are important. Nevertheless, we could expect a greater influence of anthropogenic sources with a higher mean TGM concentration. Indeed as we mentioned previously our measurement site is close to a chlor-alkali plant (<4 km). Earlier studies conducted near chlor-alkali complex using LIDAR technique (Ferrara et al., 1992) or air collection on gold traps (Maserti and Ferrara, 1991) exhibited that the mercury levels measured in the atmosphere decrease rapidly a few hundreds meters from the plant. It appears also that background values around 3–5 ng m^{-3} are reached in the vicinity (1–2 km) of the plant. Hence, it appears that high TGM values were recorded from time to time reflecting the influence of local anthropogenic sources. However, as regarding the entire set of data, our measurement site seems not to be heavily polluted in comparison with previous studies in urban areas showing higher mean TGM values (e.g. mean TGM $\sim$10 ng m^{-3}, Fukuzaki et al., 1986; Kim and Kim, 2000; Tan et al., 2000). Moreover, since the spring campaign was hardly influenced by local anthropogenic sources (see discussion in Section 3.2), the mean TGM value of 1.9 ng m^{-3} is in very good agreement with values measured during the MOE/MAMCS campaign performed in 1998–1999 (Wängberg et al., 2001).

As regarding short-term variability, we tried to give a careful interpretation of this data. First, due to the limitation of our seasonal database and because of the strong variability of these data due to the influence of local anthropogenic sources, it is difficult to address a precise analysis. Then, trends presented here may reflect the temporal variations of meteorological parameters and also temporal variation in emissions. Indeed there are periods clearly identified (see Section 3.2) when an exceptional windy period is affecting significantly TGM data. Concerning the temporal variations in emissions, we established that the main sources around this site were the waste incinerator and the chlor-alkali plant. The other sources were considered as minor sources. Then, sources suspected to be highly variable in emission (such as heating for residential facilities) were supposed not to influence the short-term trends as a result of their minor importance in emission. According to the activity of the chlor-alkali plant and the waste incinerator, we were convinced that their productions remain constant during periods longer than 1 day. However, a diurnal variation of emission from the chlor-alkali plant may happen and will be discuss after.

According to the mean seasonal TGM concentration, TGM is significantly higher in fall than respectively in summer and winter whereas the mean concentration is lower in spring. Many authors reported various pattern in TGM concentration seasonal variation. Higher concentrations were often observed in winter (Lindqvist, 1991; Kim and Kim, 2000; Poissant, 2000). Our data do not show such a trend suggesting that heating for residential facilities may not represent a significant

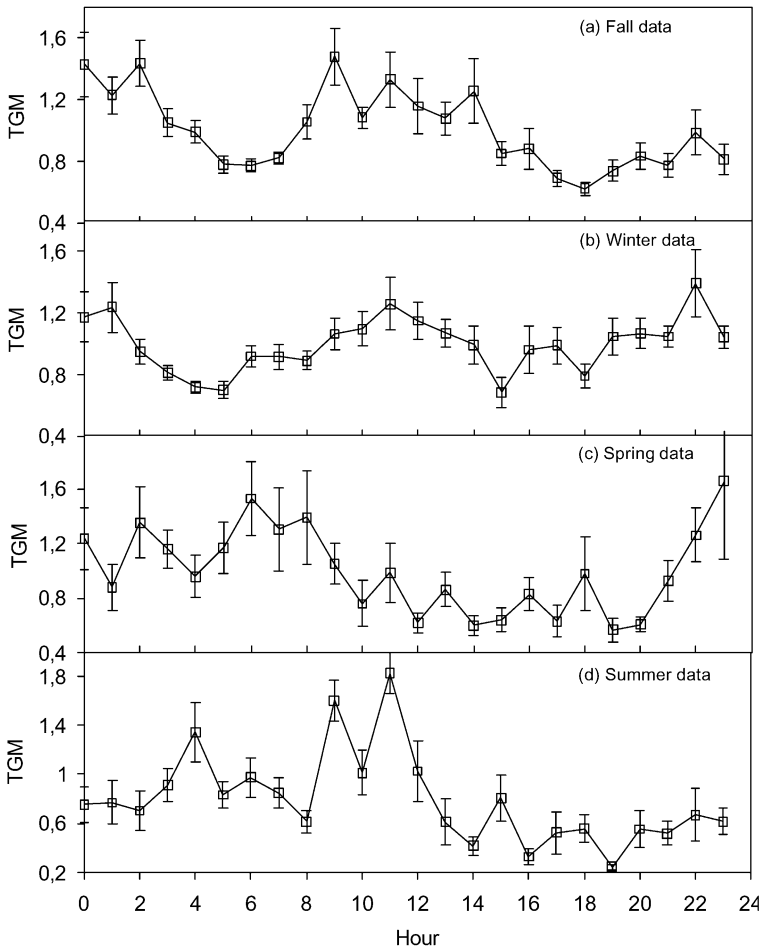


Fig. 4. Diurnal variability of TGM, (a) in fall; (b) in winter; (c) in spring; (d) in summer, presented on a ratio scale, calculated as deviation from the mean.

source of mercury in Champ sur Drac. Influence of such a source may also be hidden by another stronger anthropogenic contribution. Nevertheless, as our data are recorded on approximately 10 days campaigns in each season, they cannot be significant as a real seasonal trend. Particular meteorological condition and especially atmospheric vertical distribution may influence them.

To elucidate any diurnal pattern within the data, we divided the data both seasonally and diurnally. The diurnal variability is displayed on a ratio scale, calculated as deviation from the mean concentration in Fig. 4. We are aware of the difficulty to reveal a clear diurnal pattern for a site under obvious anthropogenic disturbance. However some phenomenon may be worthwhile to be discuss. In fall, winter and summer, an increase of TGM with the sunset seems to occur. We noticed that in this particular case TGM correlated better with the increase of temperature than with solar irradiation. This fact is clearly illustrated in summer when the TGM concentration increases rapidly concurrently with the first hot hours of the day. We speculated that it could be an illustration of both emission and reemission processes. On one hand it could reflect the volatility of many Hg species (mostly elemental mercury) emitted from natural areas around our site (Lindberg et al., 1991). On the

other hand reemission of Hg species previously deposited is likely to occur. Therefore, temperature and solar irradiation could be two parameters affecting these processes. An increasing temperature and solar irradiation could activate and dissociate divalent mercury complexes through photoreduction reactions (Lindqvist, 1991). Then, emission processes could be accelerated as the temperature increases. However this is not consistent with midday measurements that should show highest values. Undoubtedly, emission and reemission processes provide a part of the TGM signal, however a clear identification is not achievable owing to the proximity of anthropogenic sources.

We sometimes observed high Hg concentration during the night time. It may represent an influence of nocturnal boundary layers form (Lee et al., 1998), trapping TGM near the surface. As focusing more in detail on night time data, during these events low wind speed and declining air temperature were observed. As Schmolke et al. (1999) suggests, TGM concentration may increase as a result of low air-mass exchange and mixing. Thus it may indicate a local source for atmospheric mercury. Therefore, we cannot exclude the hypothesis of higher mercury emission from the chlor-alkali plant during the night. Because of the lower cost of electricity during the night, the chlor-alkali plant may increase its chlorine production and in this way the amount of Hg released. A previous study performed in a European chlor-alkali complex has also pointed out this phenomenon (Ferrara et al., 1992). However, this interpretation of seasonal and diurnal TGM variability may be misleading as the hourly mean have been calculated for a modest number of values (roughly 40 values for each hourly mean). Therefore, as a result of the high amplitude of TGM values on a 10-days period, the confidence interval for mean is sometimes too large in order to deal with a significant interpretation.

3.2. Influence of anthropogenic sources

Primary, we attempted to give an assessment of potential mercury sources in the area of Champ/Drac. First, we had to deal with the chlor-alkali plant located in the vicinity of our measurement site. 155 000 t of chlorine are produced yearly in this plant. According to several authors, mercury emission factors for chlor-alkali plants are in the range 1.4–5.3 $g\,t^{-1}$of chlorine (Pacyna and Münch, 1991; Ferrara et al., 1992; US EPA, 1997; Mukherjee et al., 2000). Adopting an emission factor of $\sim 4\ g\,t^{-1}$, reported by Ferrara et al. (1992) for a similar plant, this chlor-alkali plant may release approximately $\sim 620\ kg\,y^{-1}$ of Hg into the atmosphere. Taking into account emission factors available in the literature and mentioned above, the range of emission would be 220–820 $kg\,y^{-1}$. Concerning the municipal waste incinerator in Grenoble, we calculated that ~ 280 kg of Hg may be injected per year in the atmosphere. This estimation is based on an emission factor of $2\ g\,t^{-1}$ of waste burned (Bouscaren and Houllier, 1986) and a total mass of 140 000 t of waste burned in 1999. As the chemical composition of municipal refuse and the emission control technique vary from an incinerator to another, it is difficult to adopt a global emission factor. We have chosen an emission factor, which is thought to correspond better to this incinerator. This emission factor is in agreement with those reported in the literature, i.e. in the range 0.3–9 $g\,t^{-1}$ (Pacyna and Münch, 1991; Hester, 1994; Pirrone et al., 1996; US EPA, 1997) leading to a wide range of emission between 40 and 1260 $kg\,y^{-1}$. Nevertheless, mercury emissions are probably underestimated while medical wastes are also burned in this incinerator. Indeed the Hg concentrations in medical wastes may be 10–50-fold higher (Pirrone et al., 1996) than that for municipal wastes. The heating company of Grenoble uses coal, oil, natural gas, wastes and wood as fuels. We estimated that this boiler may emit $\sim 11\ kg\,y^{-1}$ of mercury. We had access to information concerning the crematorium of Grenoble. With an emission factor of $\sim 3\ g\,body^{-1}$ (OSPAR, 2000), its contribution was found to be approximately $6\ kg\,y^{-1}$.

In order to examine the influence of anthropogenic sources on our measurement site, we sorted in Fig. 5 TGM concentration above 10 $ng\,m^{-3}$ related to wind direction. We have chosen to keep wind direction values that wind vector component should be at least $1\ m\,s^{-1}$. Most of the TGM peaks occurred under north-northwest or north

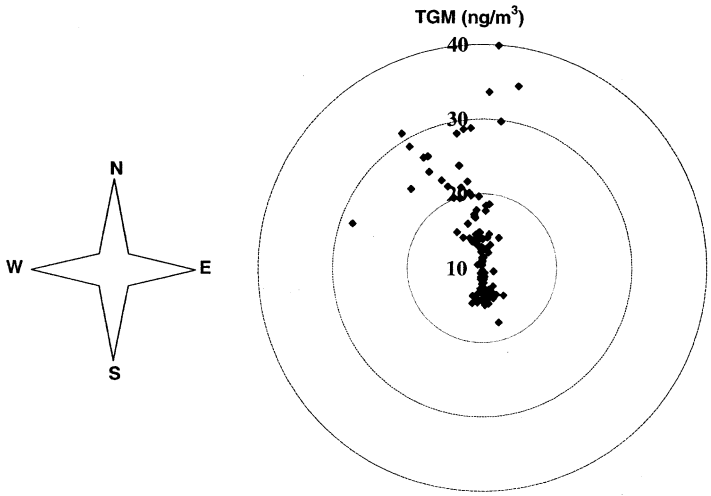


Fig. 5. Gaseous mercury concentration vs. wind direction. Concentration scale starts from 10 ng m^{-3}.

wind condition. This wind direction corresponds to air masses travelling over industries located at the north of our site and also over the city of Grenoble. Thus mercury is probably generated by local point sources in Champ sur Drac such as the chlor-alkali plant and others chemical industries using fuel combustion and also by Grenoble sources included waste incinerator and heating company.

As discussed earlier the TGM concentration was lower in spring than in all other season. It appears clearly that the spring monitoring period was quite unusual (Fig. 6). We identified 3 windy periods (period 1, 2 and 3, see Fig. 6) lasting approximately 1 day. As a result of a continuous wind, the accumulation of trace gases emitted by local sources as SO_2, NO and TGM in the atmosphere was less efficient. Between these periods the wind speed was weak and we recorded high TGM values attributed to local anthropogenic sources. Indeed during the windy periods, the site was exposed to air masses coming mainly from the South. This area is a mountainous region where no important sources of mercury were identified. Consequently air parcels from the south are thought to be clean in mercury. Hence, the impact of local anthropogenic sources seems to be a factor affecting significantly TGM concentration in the air of Champ sur Drac.

As we focused more in details on TGM and SO_2 data, we observed the existence of similar variation between TGM and SO_2 concentration. These similarities between TGM and SO_2 peaks are especially well illustrated during the summer campaign (Fig. 7). The correlation coefficient for this period is $R^2 = 0.35$ ($N = 150$). It might suggest that some fuel combustions contribute to TGM signal. However this relationship is weak and combustion sources cannot be discriminated because there are events when TGM follows the concentration of SO_2 quite similarly in time, but it also exists SO_2 concentration peaks without corresponding increase of TGM. Combustions around Champ sur Drac may provide a part of atmospheric mercury signal. Nevertheless, wind direction dependence of some high TGM values and occurrence of TGM peaks that cannot be explained by closest combustion sources, indicate a mixture of pollution from the chlor alkali plant and the waste incinerator.

4. Conclusions

The high variability of TGM values is the first clear evidence of the influence of local anthropogenic sources. We estimated that the main local anthropogenic sources were the chlor-alkali plant and the waste incinerator (we speculated a total

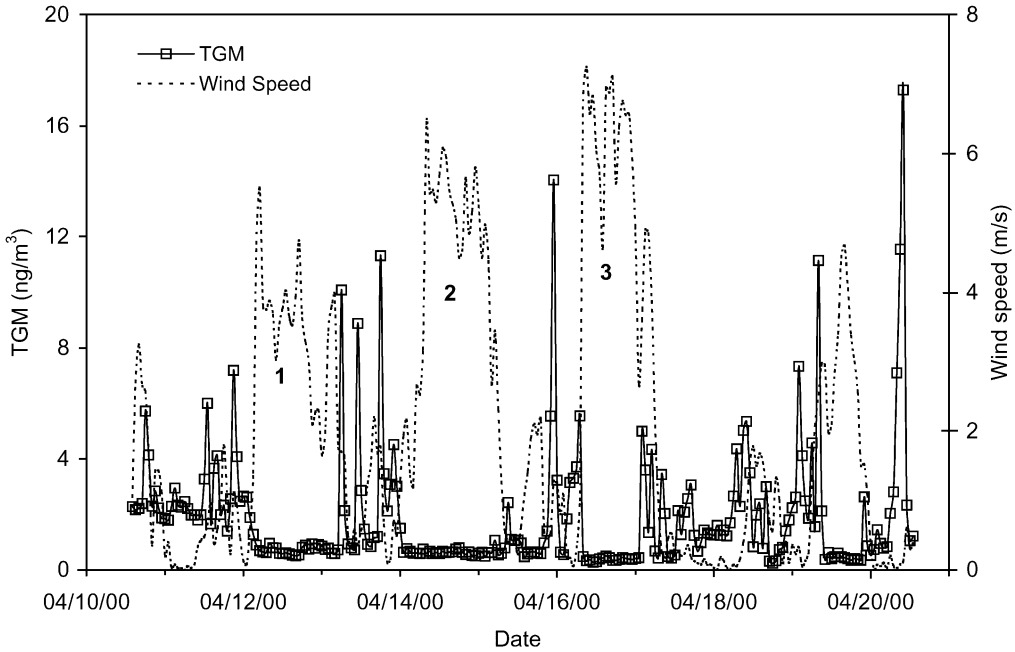


Fig. 6. TGM concentration and wind speed measured from 10 to 20 April 2000 (Spring campaign).

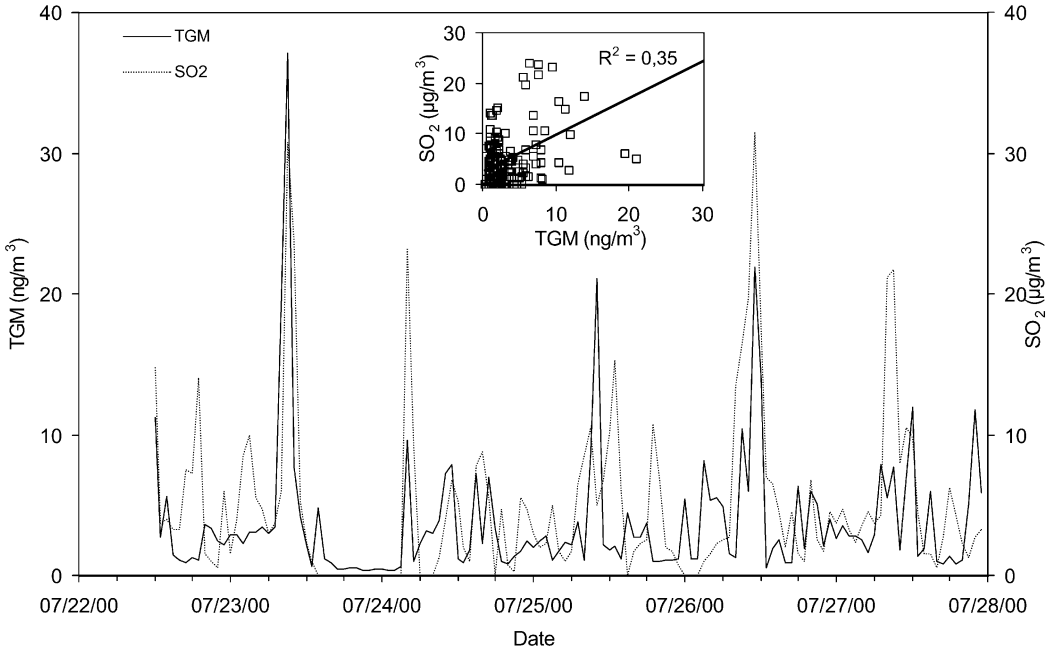


Fig. 7. Variations of TGM and SO_2 concentrations during summer 2000 (hourly mean).

amount of ~900 kgHg emitted per year). A similarity between SO_2 and TGM concentrations profiles was sometimes observed that may indicate common sources.

Relationship between emission sources north of the site and wind direction was clearly identified. Most of high TGM values were observed concurrently with a north wind. Moreover during the spring measurement campaign, when the wind was stronger and/or from the south (where no Hg sources were identified), mean TGM concentration reached background values of 1.9 ng m^{-3}.

For the first time, an extended TGM database has been constituted in France. Since these data are scarce in France, and in order to develop for instance atmospheric transport models in Europe, such database are clearly needed.

Acknowledgments

This work has been financially supported by the Centre National de la Recherche Scientifique (CNRS, France) in the frame of A.T.I. (Action Thématique Innovante 1999). We would like to thank the AS.CO.P.A.R.G. (ASsociation pour le COntrôle et la Prévention de l'Air dans la Région Grenobloise) for their technical support. We also thank Grenoble Alpes Métropole (Athanor, La Compagnie de Chauffage de Grenoble) and Atofina for their help for emission data collection.

References

Bouscaren R, Houllier C. Réduction des émissions de métaux lourds et de poussières, Incinération des déchets. CITEPA, France, 1986.

CITEPA. Métaux toxiques dans l'environnement, personal communication, 2000.

Ebinghaus R, Jennings SG, Schroeder WH, Berg T, Donaghy T, Guentzel J, Kenny C, Kock HH, Kvietkus K, Landing W, Muhleck T, Munthe J, Prestbo EM, Schneeberger D, Slemr F, Sommar J, Urba A, Wallschlager D, Xiao Z. International field intercomparison measurements of atmospheric mercury species at Mace Head, Ireland. Atmos. Environ. 1999;33(18):3063–3073.

Ebinghaus R, Slemr F. Aircraft measurements of atmospheric mercury over southern and eastern Germany. Atmos. Environ. 2000;34:895–903.

Ferrara R, Maserti BE, Edner H, Ragnarson P, Svanberg S, Wallinder E. Mercury emissions into the atmosphere from a chlor-alkali complex measured with the LIDAR technique. Atmos. Environ. 1992;26A:1253–1258.

Ferrari CP, Dommergue A, Veysseyre A, Planchon F, Boutron CF. Mercury speciation in the French seasonal snow cover. Sci. Total Environ. 2002;287:61–69.

Ferrari CP, Moreau AL, Boutron CF. Clean conditions for the determination of ultra-low levels of mercury in ice and snow samples. Fres. J. Anal. Chem. 2000;366:433–437.

Fukuzaki N, Tamura R, Hirano Y, Mizushima Y. Mercury emission from a cement factory and its influence on the environment. Atmos. Environ. 1986;20:2291–2299.

Hester RE. In: Hester RE, Harrison RM, editors. Waste incineration and the environment Letchworth: Royal Society of Chemistry, 1994:27–47.

Kim K-H, Kim M-Y. The effects of anthropogenic sources on temporal distribution characteristics of total gaseous mercury in Korea. Atmos. Environ. 2000;34(20):3337–3347.

Lee DS, Dollard GJ, Pepler S. Gas-phase mercury in the atmosphere of the United Kingdom. Atmos. Environ. 1998;32:855–864.

Lin C-J, Pehkonen SO. The chemistry of atmospheric mercury: a review. Atmos. Environ. 1999;33:2067–2079.

Lindberg SE, Stratton WJ. Atmospheric mercury speciation: concentrations and behaviour of reactive gaseous mercury in ambient air. Environ. Sci. Technol. 1998;32:49–57.

Lindberg SE, Turner RR, Meyers TP, Taylor GE, Schroeder WH. Atmospheric concentrations and deposition of Hg to a deciduous forest at Walker Branch Watershed, Tennessee, USA. Water Air Soil Pollut. 1991;56:577–594.

Lindqvist O. Mercury in the Swedish environment. Water Air Soil Pollut. 1991;55:1–44.

Lindqvist O, Rodhe H. Atmospheric mercury—a review. Tellus 1985;37B:136–159.

Maserti BE, Ferrara R. Mercury in plants, soil and atmosphere near a chlor-alkali complex. Water Air Soil Pollut. 1991;56:15–20.

Mason RP, Fitzgerald WF, Morel FMM. The biogeochemical cycling of elemental mercury: anthropogenic influences. Geochim. Cosmochim. Acta 1994;58(15):3191–3198.

Mukherjee AB, Melanen M, Ekqvist M, Verta M. Assessment of atmospheric mercury emissions in Finland. Sci. Total Environ. 2000;259(1-3):73–83.

Munthe J, McElroy WJ. Some aqueous reactions of potential importance in the atmospheric chemistry of mercury. Atmos. Environ. 1992;26A(4):553–557.

Munthe J, Wängberg I, Pirrone N, Iverfeldt A, Ferrara R, Ebinghaus R, Feng X, Garfeldt K, Keeler G, Lanzillotta E, Lindberg SE, Lu JY, Mamane Y, Prestbo E, Schmolke SR, Schroeder WH, Sommar J, Sprovieri F, Stevens RK, Stratton WJ, Tuncel G, Urba A. Intercomparison of methods for sampling and analysis of atmospheric mercury species. Atmos. Environ. 2001;35(18):3007–3017.

OSPAR. Background Document on Mercury and Organic Mercury Compounds. OSPAR Commission, London, 2000.

Pacyna JM. In: Nriagu JO, Davidson CI, editors. Toxic metals in the atmosphere New-York: Wiley-Interscience, 1986:1–33.

Pacyna JM, Münch J. Anthropogenic mercury emission in Europe. Water Air Soil Pollut. 1991;56:51–61.

Pécheyran C, Lalère B, Donard OFX. Volatile metal and metalloid species (Pb, Hg, Se) in a European urban atmosphere (Bordeaux, France). Environ. Sci. Technol. 2000;34:27–32.

Pirrone N, Keeler GJ, Nriagu JO. Regional differences in worldwide emissions of mercury to the atmosphere. Atmos. Environ. 1996;30:2981–2987.

Poissant L. Field observation of total gaseous mercury behaviour: interactions with ozone concentrations and water vapour mixing ratio at a rural site. Water Air Soil Pollut. 1997;97:341–353.

Poissant L. Total gaseous mercury in Quebec (Canada) in 1998. Sci. Total Environ. 2000;259(1-3):191–201.

Schroeder WH, Munthe J. Atmospheric mercury—an overview. Atmos. Environ. 1998;32(5):809–822.

Schmolke SR, Schroeder WH, Kock HH, Schneeberger D, Munthe J, Ebinghaus R. Simultaneous measurements of total gaseous mercury at four sites on a 800 km transect: spatial distribution and short-time variability of total gaseous mercury over central Europe. Atmos. Environ. 1999;33(11):1725–1733.

Slemr F, Scheel HE. Trends in atmospheric mercury concentrations at the summit of the Wank mountain, southern Germany. Atmos. Environ. 1998;32(5):845–853.

Slemr F, Schuster G, Seiler W. Distribution, speciation, and budget of atmospheric mercury. J. Atmos. Chem. 1985;3:407–434.

Tan H, He JL, Liang L, Lazoff S, Sommer J, Xiao ZF, Lindquist O. Atmospheric mercury deposition in Guizhou, China. Sci Total Environ 2000;259:223–230.

Tokos JJS, Hall B, Calhoun JA, Prestbo EM. Homogeneous gas-phase reaction of Hg^0 with H_2O_2, O_3, CH_3I, and $(CH_3)_2S$: implications for atmospheric Hg cycling. Atmos. Environ. 1998;32(5):823–827.

Urba A, Kvietkus K, Marks R. Gas-phase mercury in the atmosphere over the southern Baltic Sea coast. Sci. Total Environ. 2000;259(1-3):203–210.

Urba A, Kvietkus K, Sakalys J, Xiao Z, Lindqvist O. A new sensitive and portable mercury vapor analyzer GARDIS-1A. Water Air Soil Pollut. 1995;80:1305–1309.

US EPA. Mercury Study Report to Congress. EPA-425/R-97-003, Office of Air Quality Planning and Standards, Office of Research and Development, US Government Printing Office, Washington, DC, December 1997.

Wängberg I, Munthe J, Pirrone N, Iverfeld A, Bahlman E, Ebinghaus R, Feng X, Ferrara R, Gardfeldt K, Koch H, Lanzillotta E, Mamane Y, Mas F, Melamed E, Osnat Y, Prestbo E, Sommar J, Schmolke S, Spain G, Sprovieri F, Tuncel G. Atmospheric mercury distribution in Northern Europe and in the Mediterranean region. Atmos. Environ. 2001;35(17):3019–3025.

ANNEXE D

Les campagnes en Arctique et le programme
CHIMERPOL (n°399)
Institut Polaire Français Paul-Émile Victor (IPEV)

2002–2003

IPEV
Technopôle Brest-Iroise
BP 75
29280 Plouzané - FRANCE

CHIMERPOL (Chimie du Mercure en zone Polaire) est un programme scientifique (responsable : C.Ferrari, LGGE) financé pour 2 ans par l'Institut Polaire Français Paul-Émile Victor (IPEV). Ce programme, mené en collaboration avec de nombreuses équipes internationales, a pour objectif d'établir la relation entre les teneurs atmosphériques en mercure et les concentrations mesurées dans les archives glaciaires. Pour ce faire, les objectifs scientifiques fixés étaient les suivants :

- élucider les mécanismes chimiques de réaction entre le mercure gazeux et les oxydants atmosphériques pendant les « Mercury Depletion Events » (MDE) au moment du printemps polaire,
- mieux comprendre les processus de dépôts des espèces mercurielles sur le manteau neigeux suite à ces réactions,
- étudier la dynamique des espèces gazeuses et dissoutes du mercure dans le manteau neigeux en fonction des saisons (influence des radiations solaires et des processus de fonte notamment).

Ce programme a permis la réalisation de deux campagnes expérimentales de terrain au Groenland et au Svalbard, effectuées au cours de ce travail de thèse.

Campagne à Station Nord, Groenland (20 février-25 mars 2002)

La première campagne de mesure s'est déroulée à Station Nord à la pointe nord-est du Groenland (81°36'N, 16°40'W) en collaboration avec des scientifiques danois (National Environmental Research Institute, Danemark). Cette campagne a permis l'utilisation en conditions réelles de l'instrument GAMAS afin de mesurer les concentrations en mercure gazeux présent dans l'air du manteau neigeux. Des mesures atmosphériques réalisées en parallèle ainsi que de nombreux prélèvements de neige (en

surface et dans des puits réalisés à différents moments de la campagne) dédiés à l'analyse du mercure dissous, inorganique, organique et des espèces ioniques majeures, ont complété cette étude de la réactivité du mercure dans un manteau neigeux. Les températures rencontrées, la faible intensité du rayonnement solaire (lever du soleil le 26 février) et la grande pureté de la neige ont fait de ce site un endroit de choix pour l'étude de la chimie du mercure à la fin de l'hiver polaire. Les résultats de cette campagne pour la plupart développés dans ce manuscrit ont donné lieu à l'écriture d'articles scientifiques dans des revues internationales (Dommergue *et al.*, 2003a; Ferrari *et al.*, 2003a; Ferrari *et al.*, 2003b, Ferrari *et al.*, 2003c). L'instrument GAMAS réalisé pour cette campagne a par la suite été utilisé pour une campagne de terrain en avril 2000 à Kuujjuarapik/Whapmagoostui (Canada) (Dommergue *et al.*, 2003b; Dommergue *et al.*, 2003c; Dommergue *et al.*, 2003d).

Campagne à Ny Ålesund au Svalbard, Norvège (9 avril-9 mai 2003)

Le deuxième volet du programme CHIMERPOL s'est inséré dans le cadre d'une campagne scientifique internationale de grande envergure, ayant pour objectif premier de réaliser une étude de la réactivité du mercure dans l'atmosphère et dans le manteau neigeux, au moment du printemps polaire et des Mercury Depletion Events. Elle s'est tenue dans le village de Ny-Ålesund (78°55'N, 11°56'E) sur la côte ouest du Spitzberg dans l'archipel du Svalbard (Norvège). Les nombreux groupes scientifiques étrangers présents, qu'ils soient allemands (GKSS, Hambourg), norvégiens (Norwegian Institute for Air Research-NILU, Oslo), canadiens (Environment Canada, Toronto), américains (US Environmental Protection Agency-USEPA, Floride) ou Italiens (CNR, Rome) se sont attachés, entre autres, à une étude atmosphérique fine (différents sites explorés avec une haute résolution temporelle) du mercure et de sa spéciation. Les équipes françaises (au LGGE, Grenoble : C. Ferrari, P.-A. Gauchard, O. Magand, F. Planchon, A. Dommergue ; au GRECA, Grenoble : G. Guéhenneux) ont effectué, d'une part, et en étroite collaboration avec les autres groupes, des mesures atmosphériques inédites sur ce site :

- le comptage et la collecte sur filtre de particules atmosphériques en vue de l'analyse des espèces particulaires de mercure ; l'étude de la distribution en taille des particules,

- la mesure des composés organiques volatils en raison de leur implication possible au cours des MDE et pour évaluer l'impact de la pollution causée par les scooters des neiges sur les mesures.

D'autre part, nous avons eu le privilège d'effectuer les seules expériences portant sur la neige et sur les glaciers au cours de cette campagne. L'équipe française a ainsi réalisé :

- des prélèvements quotidiens de neige à Ny-Ålesund, avec un pas de temps plus court (8 heures) lors des phénomènes de déplétion de mercure,
- des prélèvements de neige dans des puits sur le site même et sur les glaciers environnants (Kongsvegen et Midre Lovenbreen) où nous avons pu collecter des neiges de l'hiver précédent, mais aussi du printemps 2002,
- des mesures du mercure dans l'air de la neige (suivi continu), de la température et de l'irradiation solaire dans le manteau neigeux à proximité du village (cabine mise à notre disposition par l'IPEV et la Kings Bay),
- des carottages superficiels des glaciers.

Les mesures de mercure inorganique et organique, de radioactivité γ (Be^7, Pb^{210}, Pb^{214}, Cs^{137}) et des espèces ioniques en cours de réalisation devraient permettre de cerner les relations existant entre le mercure contenu dans la neige (et les archives glaciaires) et le mercure atmosphérique.

Les résultats de la campagne française et ceux des autres équipes scientifiques conduiront à l'écriture de nombreuses publications. Actuellement, certaines données sont déjà mises en commun et la parution d'un numéro spécial consacré uniquement à cette campagne est envisagé.

Bibliographie

Dommergue, A., Ferrari, C.P., Boutron, C.F., 2003a. First investigation of an original device dedicated to the determination of gaseous mercury in interstitial air in snow. *Analytical and Bioanalytical Chemistry 375*, 106-111.

Dommergue, A., Ferrari, C.P., Gauchard, P.-A., Boutron, C.F., Poissant, L., Pilote, M., Adams, F., Jitaru, P., 2003b. The fate of mercury species in a sub-arctic snowpack during the snowmelt. *Geophysical Research Letters 30(12)*, 1621.

Dommergue, A., Ferrari, C.P., Poissant, L., Gauchard, P.-A., Boutron, C.F., 2003c. Diurnal cycles of gaseous mercury within the snowpack at Kuujjuarapik/Whapmagoostui, Québec, Canada. *Environmental Science and Technology 37*, 3289-3297.

Dommergue, A., Ferrari, C.P., Gauchard, P.-A., Poissant, L., Boutron, C.F., 2003d. Diurnal cycles of interstitial gaseous mercury inside a sub-arctic snow-pack prior to and during snowmelt events. *Journal de Physique IV 107*, 389-392.

Ferrari, C.P., Dommergue, A., Boutron, C.F., 2003a. Gaseous mercury distribution in interstitial air of the snowpack in Station Nord, Greenland. Evidence of permanent mercury depletion event in the air of snow during polar sunrise. *Submitted to Journal of Geophysical Research*.

Ferrari, C.P., Dommergue, A., Skov, H., Goodsite, M., Boutron, C.F., 2003b. Night Production of Elemental Gaseous Mercury in Interstitial Air of Snow at Station Nord, Greenland Shortly After Polar Sunrise. S*ubmitted to Atmospheric Environment.*

Ferrari, C.P., Dommergue, A., Boutron, C.F., 2003c. Gaseous mercury distribution in interstitial air of snowpack in Station Nord, Greenland. Evidence of permanent mercury depletion event in the air of snow during polar sunrise. *Journal de Physique IV 107*, 459-462.