



HAL
open science

Étude d'un processus singulier d'oxydation du mercure atmosphérique en zone polaire: les " Atmospheric Mercury Depletion Events "

Pierre-Alexis Gauchard

► **To cite this version:**

Pierre-Alexis Gauchard. Étude d'un processus singulier d'oxydation du mercure atmosphérique en zone polaire: les " Atmospheric Mercury Depletion Events ". Autre. Université Joseph-Fourier - Grenoble I, 2005. Français. NNT: . tel-00009980

HAL Id: tel-00009980

<https://theses.hal.science/tel-00009980>

Submitted on 25 Aug 2005

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

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

CENTRE NATIONAL DE LA RECHERCHE SCIENTIFIQUE



**LABORATOIRE DE GLACIOLOGIE ET
GÉOPHYSIQUE DE L'ENVIRONNEMENT**



Associé à l'UNIVERSITÉ JOSEPH FOURIER (GRENOBLE I)



**ETUDE D'UN PROCESSUS SINGULIER D'OXYDATION DU
MERCURE ATMOSPHERIQUE EN ZONE POLAIRE : LES
« ATMOSPHERIC MERCURY DEPLETION EVENTS ».**

Pierre-Alexis GAUCHARD

Thèse de doctorat de l'Université Joseph Fourier (Grenoble I)
(Arrêtés ministériels du 5 juillet 1884 et 30 mars 1992)

Spécialité : Sciences de la terre et de l'Univers
Date de la soutenance : 1er juillet 2005

Composition du Jury :

M. Alain Boudou
M. Marc Lucotte
M. Gilles Mailhot
Mme Marie-Christine Fourcade
M. Jean-François Doussin
M. Christophe Ferrari

Président du jury
Rapporteur
Rapporteur
Examineur
Examineur
Directeur de thèse

Laboratoire de Glaciologie et Géophysique de l'Environnement
54 rue Molière -BP96- 38402 Saint-Martin d'Hères cedex
Tél : +33 4 76 82 42 00 Fax : + 33 4 76 82 42 01

Résumé

Le mercure est un composé toxique. En zone polaire, au printemps, une chimie extrêmement particulière est à l'origine, après oxydation, de son dépôt en surface du manteau neigeux. Ces phénomènes appelés « Atmospheric Mercury Depletion Events » (AMDEs) ou « pluies de mercure » sont à la base d'une contamination encore mal renseignée des écosystèmes polaires.

Lors de campagnes de terrain en Arctique, nous avons observé sept AMDEs, et les avons ensuite étudiés de manière à mettre en lumière les paramètres physico-chimiques gouvernant l'apparition de ces événements. L'impact de ces AMDEs en terme de teneurs en mercure dans la neige de surface a également été examiné.

Le rôle des basses températures est mis en avant ; la température modifierait certaines surfaces susceptibles de libérer des espèces halogénées actives à la base de l'oxydation du mercure atmosphérique. Parmi ces surfaces, l'implication des nuages glacés est évoquée. Nos travaux montrent également que les dépôts résultant de ces phénomènes n'aboutissent pas forcément à une contamination marquée de la neige de surface, et que nos connaissances sont aujourd'hui trop limitées pour pouvoir quantifier l'apport toxique des AMDEs sur l'Arctique.

Abstract

Environmental pollution caused by mercury has been a cause of concern for decades. In Arctic, it undergoes during polar spring special reactions and can then be deposited onto snow packs leading to contamination of sensitive ecosystems. These special events are called Atmospheric Mercury Depletion Events (AMDEs).

During field experiments in Arctic, we observed seven AMDEs and we then tried to understand which physical and chemical parameters are necessary to produce such events. The consequences of AMDEs onto mercury levels in surface snow samples have also been studied.

Low temperatures seem to play a key role for AMDEs occurrences. The importance of cold temperatures can be explained so as to activate heterogeneous reactions onto frozen surfaces. Among the atmospheric surfaces the role of iced clouds is mentioned. We also showed that such events do not always lead to important contamination in surface snow samples, and that we lack of knowledge to precisely quantify the toxic effect of AMDEs in Arctic.

Remerciements

Me voilà lancé à écrire la partie que je considère comme la plus futile de mon manuscrit et paradoxalement celle qui sera sûrement, au fil des ans, la plus lue.

Que toute personne qui juge que ma thèse lui doit quelque chose trouve sa place dans ces quelques lignes. Qu'elle ait pleinement pris part à l'ensemble des travaux, à une part infime, ou qu'elle ne soit ni de près de loin ni de loin concernée par la problématique du mercure en zone polaire. Ces personnes sont nombreuses mais je l'espère oseront se reconnaître.

Table des matières

| | |
|--|-----------|
| Introduction | 11 |
| | |
| CHAPITRE I. Présentation du cycle du mercure et de sa problématique arctique. | 17 |
| | |
| I.1. Généralités | 17 |
| I.1.1. Historique | 17 |
| I.1.2. Propriétés physiques | 17 |
| I.1.3. Production du mercure | 18 |
| I.1.4. Utilisations du mercure | 20 |
| I.1.5. Toxicité du mercure | 20 |
| | |
| I.2. Le cycle du mercure dans l'environnement | 21 |
| I.2.1. Espèces mercurielles présentes dans l'environnement | 22 |
| I.2.2. Sources du mercure | 24 |
| I.2.3. Transport et dépôts | 25 |
| I.2.4. Impacts environnementaux et sanitaires | 27 |
| I.2.5. Evolution temporelle des concentrations en mercure en Arctique | 29 |
| | |
| I.3. Les Atmospheric Mercury Depletion Events (AMDEs) | 30 |
| I.3.1. Historique des observations des AMDEs | 30 |
| I.3.2. Low Ozone Events et « bromine explosion » | 32 |

| | | |
|---|--|-----------|
| I.3.3. | Oxydation du GEM | 34 |
| I.3.4. | Produits d'oxydation formés lors des AMDEs | 35 |
| I.3.5. | Dépôts d'espèces réactives de mercure | 37 |
| I.3.6. | Orientation de nos travaux | 39 |
| | | |
| CHAPITRE II. Approche atmosphérique des AMDEs. | | |
| Aspects expérimentaux. | | 41 |
| | | |
| II.1. | Principe des mesures des espèces mercurielles dans l'atmosphère | 41 |
| II.1.1. | Analyse du mercure élémentaire gazeux | 41 |
| II.1.2. | Analyse du mercure élémentaire gazeux | 42 |
| II.1.3. | Analyse du mercure particulaire | 44 |
| II.1.4. | Unité de spéciation Tekran : modules 1130 et 1135 | 45 |
| II.1.5. | Appareillages utilisés lors de nos campagnes | 46 |
| | | |
| II.2. | Comparaison des données obtenues lors de la campagne à Ny-Ålesund au printemps 2003 | 47 |
| II.2.1. | Présentation de l'article 1 | 47 |
| II.2.2. | Article 1 | 47 |
| | | |
| II.3. | Comparaison des données obtenues lors de la campagne sur l'océan arctique à bord du RV Polarstern en été 2004 | 72 |
| II.3.1. | Analyse des séries temporelles de GEM | 72 |
| II.3.1.1. | Présentation des données | 72 |
| II.3.1.2. | Sélection de périodes de temps pour la comparaison des différents instruments | 75 |
| II.3.1.3. | Tests d'ajustement d'une loi de distribution à la loi de distribution normale | 76 |
| II.3.1.4. | Résultats des tests d'ajustement | 78 |
| II.3.1.5. | Comparaison des écart-types et des moyennes sur les différentes périodes | 81 |

| | | |
|--|--|------------|
| II.3.2. | Analyse des données de RGM | 83 |
| II.4. | Utilisation des données pour des interprétations géochimiques | 84 |
| CHAPITRE III. Approche atmosphérique des AMDEs. | | |
| Résultats des campagnes de terrain. | | 85 |
| | | |
| III.1. | AMDEs et transport | 85 |
| III.1.1. | Présentation de l'article 2 | 85 |
| III.1.2. | Article 2 | 86 |
| | | |
| III.2. | Transport vs réactivité locale et implication de certaines surfaces pour le déclenchement des AMDEs | 97 |
| III.2.1. | Présentation de l'article 3 | 97 |
| III.2.2. | Article 3 | 97 |
| | | |
| III.3. | AMDEs, surfaces et température | 121 |
| III.3.1. | Résultats de la seconde campagne à Ny-Ålesund (printemps 2004) | 121 |
| III.3.2. | Résultats de la campagne à bord du RV Polarstern (été 2004) | 124 |
| | | |
| CHAPITRE IV. AMDEs et dépôts. | | 127 |
| | | |
| IV.1. | Mesure du mercure dans la neige | 127 |
| IV.1.1. | Principe des analyses effectuées à Grenoble | 128 |
| IV.1.1.1. | Principe du FIMS | 128 |
| IV.1.1.2. | Procédures de lavage de flacons | 130 |
| IV.1.1.3. | Préparation et analyse des échantillons | 131 |

| | | |
|---|---|------------|
| IV.1.2. | Principe de l'ICP-SFMS | 133 |
| IV.1.2.1. | Présentation de l'article 4 | 133 |
| IV.1.2.2. | Article 4 | 133 |
| IV.2. | Comparaison des résultats obtenus avec le FIMS et l'ICP-SFMS | 142 |
| IV.3. | Pleut-il du mercure ? | 143 |
| IV.3.1. | Evolution des teneurs en mercure dans la neige de surface lors de la campagne à Ny-Ålesund au printemps 2003 | 143 |
| IV.3.1.1. | Présentation de l'article 5 | 143 |
| IV.3.1.2. | Résumé des résultats obtenus lors de la campagne à Ny-Ålesund au printemps 2003 sur l'aspect AMDEs et échanges neige-atmosphère | 144 |
| IV.3.2. | Teneurs en mercure dans les échantillons prélevés à Ny-Ålesund au printemps 2004 et lors de la campagne à bord du RV Polarstern | 145 |
| Conclusion | | 147 |
| Annexe A. Présentation succincte des campagnes de terrain. | | 151 |
| Annexe B. Résultats des analyses des échantillons de neige de surface. | | 155 |
| Annexe C. Article 5. | | 159 |
| Annexe D. Résultats préliminaires de la campagne effectuée en 2005. | | 185 |
| Liste des figures et des tableaux | | 187 |
| Glossaire | | 191 |
| Références bibliographiques | | 193 |

Introduction

Réchauffement climatique, appauvrissement de l'ozone stratosphérique, pics d'ozone troposphérique dans l'air des villes, pluies acides, pollutions tous azimuts sont autant d'exemples criant des conséquences néfastes des activités anthropiques sur notre environnement. Le mercure a contribué, comme tant d'autres composés, à certains développements industriels et technologiques mais son utilisation intensive a répandu d'importantes quantités de ce métal dans l'environnement. En bouleversant de manière indéniable le cycle géochimique naturel du mercure par des émissions anthropiques, l'homme a engendré un sérieux problème environnemental et de santé publique.

La plupart des composés du mercure sont toxiques et peuvent être dangereux à de très faibles concentrations dans les écosystèmes terrestres et aquatiques. Certaines formes peuvent s'accumuler dans les organismes vivants comme les poissons, et se concentrer à mesure qu'elles sont transférées d'un organisme à l'autre dans la chaîne alimentaire ; en arrivant, à terme, jusqu'à entraîner une toxicité importante voire létale chez l'homme. Au début du XIX^{ème} siècle, les chapeliers utilisaient une solution de sels de mercure pour adoucir les poils d'animaux utilisés dans la production de feutres. Les chapeliers étaient réputés pour avoir un comportement souvent assez excentrique, résultat des symptômes neurologiques d'un empoisonnement chronique au mercure. La petite histoire dit que cela aurait inspiré à Lewis Carroll le personnage du chapelier fou dans « Alice aux pays des Merveilles ». D'une manière plus tragique, le mercure est à l'origine de dramatiques cas d'empoisonnement dont les deux plus célèbres ont eu lieu à Minamata au Japon et en l'Irak. En Irak en 1971, 459 morts et au moins 6530 hospitalisations ont été répertoriés par suite de l'utilisation de semences traitées par des dérivés mercuriels afin de leur garantir une meilleure conservation (Bakir et al., 1973). Mais le cas le plus retentissant fut la contamination de la baie de Minamata, au Japon. Suite au déversement dans cette baie d'une forme organique du mercure (le méthylmercure) par une usine pétrochimique, les poissons puis les hommes consommateurs de poissons furent contaminés. Plus de 2000 cas de « maladie de Minamata » ont été diagnostiqués, maladie à laquelle plus de 1000 morts sont imputés depuis 1956. Ses effets se manifestent chez l'homme par de nombreux troubles neurologiques (comme par exemple la perte de la motricité), des effets tératogènes (malformations plus ou moins lourdes, handicaps divers et multiples, enfants mort-nés...) et donc dans certains cas la mort.

C'est pourquoi le mercure est un composé particulièrement surveillé dans l'environnement. L'organisation mondiale de la santé (en anglais WHO pour World Health Organisation) 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 (US EPA) ou canadienne (Environnement Canada) sont impliquées dans de vastes programmes de surveillance et de contrôle du mercure. En France, le mercure n'est pourtant pas un polluant atmosphérique réglementé au même titre que l'ozone, les oxydes d'azote, le dioxyde soufre, etc. (même si il est en passe de le devenir avec les directives européennes). L'organisation de conférences pluridisciplinaires sur ce polluant dénote de l'intérêt qu'il suscite dans la communauté scientifique mondiale. La 7^{ème} conférence internationale « Mercury as a Global Pollutant », qui s'est déroulée fin juin – début juillet 2004 à Ljubljana en Slovénie, a souligné les efforts de recherche importants accomplis sur ce composé dans des disciplines scientifiques variées (biologie, médecine, chimie atmosphérique, etc.). Parallèlement, au fur et à mesure que les effets nocifs du mercure sur la santé et l'environnement étaient reconnus, des efforts politiques ont été accomplis de manière à réduire le nombre d'applications et le volume de mercure utilisé dans beaucoup de pays industrialisés.

Malgré ces efforts, les effets du mercure restent préoccupants dans certaines zones de la planète. Ainsi de nombreuses études révèlent l'existence d'une contamination des écosystèmes arctiques, contamination que l'on retrouve par exemple dans la faune (poissons, baleines, phoques, ours, etc.).

Le mercure arrive en Arctique très majoritairement via l'atmosphère sous forme de mercure élémentaire Hg(0) par transport à longues distances. Mais la présence de cette forme élémentaire n'explique pas à elle seule comment le mercure entre dans la chaîne alimentaire : il doit en effet se trouver sous une forme divalente inorganique et/ou organique pour être incorporé dans les écosystèmes terrestres et aquatiques. Hg(0) doit en fait être transformé en Hg(II). Une des explications possibles pour que ces phénomènes de transformation s'effectuent sont les « Atmospheric Mercury Depletion Events » (AMDEs). Ces événements caractériseraient la réunion de facteurs permettant l'oxydation rapide au printemps polaire du mercure élémentaire en mercure divalent, qui se déposerait sur les surfaces neigeuses. Ces AMDEs, phénomènes de « dépôts accélérés d'espèces mercurielles », qualifiés parfois de « pluies de mercure », pourraient ainsi expliquer les contaminations observées en Arctique.

Mais ces phénomènes, récemment mis en évidence, ne sont pas encore totalement compris. Les limites des méthodes analytiques pour mesurer les traces des espèces impliquées lors de ces événements représentent sans doute les principales barrières à une totale compréhension des AMDEs. De surcroît, avant d'envisager relier AMDEs et niveaux de mercure observés dans les écosystèmes arctiques, il convient de connaître précisément la contamination réellement apportée par ces phénomènes. Ceci est aujourd'hui impossible du fait de nos manques de connaissances sur l'étendue des zones touchées par des dépôts d'espèces mercurielles divalentes, sur les dépôts eux-mêmes ainsi que sur le devenir du mercure une fois déposé, etc.

Notre étude se base sur les résultats de quatre campagnes de terrain en Arctique, visant toutes à étudier les « Atmospheric Mercury Depletion Events », en orientant nos travaux de manière à répondre ou tout au moins à apporter des éléments de réponses aux lacunes soulevées ci-dessus. Nous avons donc voulu examiner la nature locale ou non locale des sept événements que nous avons eu la chance d'observer lors de ces campagnes, et comprendre au mieux les phénomènes physico-chimiques à l'origine de ces « pluies de mercure ». Nous nous sommes également intéressés de près aux éventuels dépôts d'espèces mercurielles en surface du manteau neigeux lors d'AMDEs. Tout ceci en apportant une importance particulière aux méthodes analytiques, en s'attachant à la caractérisation de leurs limites afin de ne pas interpréter de manière abusive certains des résultats obtenus. Le déroulement des quatre campagnes de terrain mises en œuvre pour ces travaux de thèse, qui ont eu lieu à Kuujjuarapik/Whapmagoostui en bordure de la baie d'Hudson au printemps 2002, à Ny-Ålesund au Svalbard aux printemps 2003 et 2004, et sur l'océan arctique à bord du brise-glace allemand Research Vessel Polarsern en été 2004, est détaillé en annexe A. Afin de valoriser les travaux effectués à travers ces campagnes de terrain et de communiquer rapidement les résultats obtenus à nos collaborateurs étrangers, nous avons souhaité publier des articles dans des revues scientifiques internationales. Quatre articles (# 1, 2, 3 et 5) présentés dans ce manuscrit reprennent ainsi les résultats de ces campagnes. Notons que trois de ces quatre articles (# 1, 3 et 5) ont été acceptés par la revue Atmospheric Environment pour publication dans un numéro spécial, non encore paru, consacré au mercure dans l'atmosphère suite à la conférence de Ljubljana. L'article #2 est lui publié dans la revue Science of the Total Environment. Un cinquième article (article #4, publié dans la revue Journal of Analytical Atomic Spectrometry), purement analytique, est également présenté.

La liste de ces cinq articles est donnée page suivante.

Article 1 : Aspmo, K., **Gauchard, P.-A.**, Steffen, A., Temme, C., Berg, T., Bahlmann, E., Banic, C., Dommergue, A., Ebinghaus, R., Ferrari, C., Pirrone, N., Sprovieri, F., Wibetoe, G. Measurements of atmospheric mercury species during an international study of Mercury Depletion Events at Ny-Ålesund, Svalbard, spring 2003. How reproducible are our present methods? Submitted to Atmospheric Environment, October 2004. Accepted in July 2005.

Article 2 : **Gauchard, P.-A.**, Ferrari, C., Dommergue, A., Poissant, L., Pilote, M., Guehenneux, G., Boutron, C., Baussand, P. Atmospheric particle evolution during a nighttime atmospheric mercury depletion event in sub-Arctic at Kuujjuarapik/Whapmagoostui, Québec, Canada. Science of the Total Environment, 336, 215-224. 2005.

Article 3 : **Gauchard, P.-A.**, Aspmo, K., Temme, C., Steffen, A., Ferrari, C., Berg, T., Ström, J., Kaleschke, L., Dommergue, A., Bahlmann, E., Magand, O., Planchon, F., Ebinghaus, R., Banic, C., Nagorski, S., Baussand, P., Boutron, C. Study of the Origin of Atmospheric Mercury Depletion Events recorded in Ny-Ålesund, Svalbard, spring 2003. Submitted to Atmospheric Environment, October 2004. Accepted in July 2005.

Article 4 : Planchon, F., Gabrielli, P., **Gauchard, P.-A.**, Dommergue, A., Barbante, C., Cairns, W., Cozzi, G., Nagorski, S., Ferrari, C., Boutron, C., Capodaglio, G., Cescon, P., Varga, A., Wolff, E. Direct determination of mercury at the sub-picogram per gram level in polar snow and ice by ICP-SFMS. Journal of Analytical Atomic Spectrometry, 19, 823-830. 2004.

Article 5: Ferrari, C., **Gauchard, P.-A.**, Aspmo, K., Dommergue, A., Magand, O., Nagorski, S., Temme, C., Bahlmann, E., Ebinghaus, R., Steffen, A., Banic, C., Berg, T., Planchon, F., Barbante, C., Cescon, P., Boutron, C. Snow-to-air exchanges of mercury in an Arctic seasonal snow pack in Ny-Ålesund, Svalbard. Submitted to Atmospheric Environment, October 2004. Accepted in July 2005.

Ce manuscrit s'organise autour de ces cinq articles. Son auteur a pleinement participé aux échantillonnages, aux analyses et à l'interprétation des données pour les articles 1, 2, 3 et 5. Il a rédigé les articles 2 et 3, et activement collaboré lors de la rédaction des articles 1 et 5. En ce qui concerne l'article 4, pour lequel il est en troisième auteur, il a participé à certains échantillonnages mais ni au développement de la technique analytique ni aux analyses. Il a par contre pris part à la discussion scientifique qui a guidé le développement de cette technique analytique, ainsi qu' à l'interprétation des données et à l'écriture de la partie « discussion ».

Le premier chapitre reprend la problématique de notre étude et redéfinit l'orientation de nos travaux.

La première approche des AMDEs est une approche exclusivement atmosphérique. Le chapitre II s'intéresse aux méthodes permettant la mesure des espèces mercurielles dans l'atmosphère et tente de dresser un bilan objectif des limites analytiques actuelles sur ce sujet, à travers, en particulier, l'article 1. Le chapitre II s'intéresse ensuite à l'étude systématique des AMDEs observés en privilégiant des réflexions concernant la nature locale ou non des phénomènes et en tentant de dégager certains paramètres physico-chimiques essentiels au déclenchement de ces événements (articles 2 et 3).

Le chapitre IV ne se limite non plus à l'atmosphère mais à l'impact des AMDEs sur les teneurs en mercure en surface du manteau neigeux (article 5). Là encore cet aspect des choses sera précédé de considérations plus techniques sur la mesure des espèces mercurielles dans la neige (article 4).

CHAPITRE I. Présentation du cycle du mercure et de sa problématique arctique.

I.1. Généralités

I.1.1. Historique

Connu des Chinois depuis plus de 2000 ans, le mercure était essentiellement utilisé durant l'Antiquité à des fins thérapeutiques. Mais cet élément a surtout eu un caractère philosophique en étant, avec le soufre (et plus tard le sel), le symbole de base de l'alchimie. Les alchimistes cherchaient le secret de la fabrication de la pierre philosophale, capable de transformer les métaux en or via la libération de mercure et de soufre, matières premières supposées de tous les métaux. Derrière les textes hermétiques de ce mouvement ésotérique, ils s'intéressaient plutôt à la transformation de l'âme, à l'éveil spirituel, et l'or devait être entendu comme un moment d'extase et d'illumination. Le mercure y était le symbole du féminin, volatil, froid, malléable ; le soufre celui du masculin, actif, chaud, dur. Les alchimistes appelaient parfois le mercure « vif-argent ». Cette dénomination aujourd'hui désuète dans la langue française existe encore dans de nombreuses langues (Quecksilber en allemand, Kviksilver en suédois, Kvikksløv en norvégien, etc.). Un autre nom désuet du mercure est hydrargyre, seulement utilisé aujourd'hui dans le vocabulaire médical. Hydrargyre vient du latin hydrargyrum qui signifie « argent liquide » et a laissé au mercure son symbole chimique Hg. La dénomination actuelle de « mercure » vient, elle, du dieu romain, assimilé à Hermès, messager des dieux, dieu du commerce, du voyage et des voleurs. Ces diverses appellations et caractères philosophiques illustrent les caractéristiques particulières de ce métal : sa forme liquide, sa volatilité, son caractère impalpable, insaisissable, etc.

I.1.2. Propriétés physiques

Le mercure Hg est le 80ème élément de la classification périodique. De configuration électronique dans son état fondamental $[\text{Xe}]4f^{14}5d^{10}6s^2$, il appartient au groupe IIB (colonne

12) de la classification de Mendeleïev avec le zinc et le cadmium. Élément lourd, sa masse molaire est de 200.59 g/mol. Le mercure existe sous trois degrés d'oxydation: 0, +I et +II, et n'est pas, en toute rigueur, un élément de transition.

Métallique, le mercure au degré d'oxydation zéro $\text{Hg}(0)$ (ou mercure élémentaire Hg^0 , figure I.1) présente pourtant des propriétés bien différentes des autres métaux. C'est le seul métal liquide à température et pression ambiantes. C'est aussi le seul métal dont la température d'ébullition soit inférieure à 900K ($T_{\text{éb}}(\text{Hg}) = 630\text{K}$ sous 1 atmosphère). Métal gris - blanc, de masse volumique $13\,546\text{ kg/m}^3$ à 293K, le mercure est très volatil (pression de vapeur saturante égale à 0.180 Pa à 293K) et ses vapeurs sont, avec les gaz nobles, les seules vapeurs monoatomiques. Il compte sept isotopes stables et quatre instables. Le mercure possède également d'autres propriétés remarquables comme 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 pour former des amalgames.



Figure I.1. Photographie d'une gouttelette de mercure élémentaire Hg^0 .

I.1.3. Production du mercure

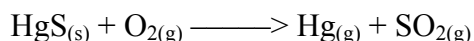
Le mercure est un élément naturel de la croûte terrestre avec une abondance moyenne d'environ 0,05 mg/kg mais avec des variations locales significatives. Si environ 25 minerais contenant du mercure sont connus, ceux couramment utilisés pour en extraire le mercure sont

pratiquement tous à base de cinabre HgS (figure I.2), et contiennent environ 0.05 à 1% de mercure, bien que les strates exploitées en Espagne (des mines d'Almaden, les plus importantes mines de mercure au monde) puissent en contenir jusqu'à 12 voire 14 %.



Figure I.2. Photographie d'un minerai de cinabre HgS.

Le cinabre est concentré à partir du minerai brut par flottation, puis le mercure est produit exclusivement par pyrométallurgie par grillage à l'air du minerai vers 700 °C :



Le mercure $\text{Hg}_{(g)}$ est alors condensé et recueilli dans des suies ayant la composition moyenne suivante : 79 % de Hg, 15 % d'eau, 1 % de HgS, 0,1 % de HgO et 4,9 % de poussières diverses. Les suies sont traitées par divers procédés (amalgamation avec de l'aluminium, entraînement à la vapeur...) et Hg est finalement purifié par distillation sous vide. Malgré une diminution de la consommation mondiale du mercure, la production de ce dernier par exploitation minière continue dans un certain nombre de pays (Espagne, Chine, Kirghizstan, Algérie, etc.), mais reste très fluctuante : autour de 2000 tonnes en 1994, elle atteignait 10000 tonnes en 1970. Le mercure peut également être récupéré comme produit secondaire lors de la métallurgie de l'or et de l'argent (~100 t par an) et de zinc (~300 t par an).

I.1.4. Utilisations du mercure

L'élément mercure fut et est utilisé dans un grand nombre de produits et de procédés exploitant ses caractéristiques uniques. Sous sa forme élémentaire, il est utilisé par exemple pour l'extraction de l'or et de l'argent, comme cathode dans les installations d'électrolyse chlore-soude, dans les manomètres, les baromètres et les thermomètres, dans les commutateurs électriques et électroniques, dans les lampes fluorescentes, dans les amalgames dentaires. Sous ses formes oxydées (inorganiques ou organiques), il est utilisé par exemple dans les piles, comme biocides dans l'industrie du papier, les peintures et pour les semences, comme antiseptiques dans les produits pharmaceutiques... A titre d'exemple, voici les quantités consommées dans divers secteurs d'utilisation du mercure aux Etats-Unis en 1994 : 150 t pour les installations d'électrolyse chlore-soude, 87 t pour les interrupteurs, 60 t pour les appareils de mesure, 55 t pour les appareils électroniques, 26 t pour les amalgames dentaires, 25 t pour les lampes, 7 t pour les piles (contre 953 t en 1985).

Au fur et à mesure que les effets potentiellement nocifs du mercure sur la santé et l'environnement étaient reconnus, le nombre d'applications ainsi que le volume de mercure utilisé ont été réduits de manière significative dans beaucoup de pays industrialisés, surtout pendant les deux dernières décennies. Cependant, plusieurs des applications maintenant abandonnées dans les pays industrialisés sont toujours d'actualité dans d'autres parties du monde. De surcroît, l'arrêt de certaines utilisations du mercure n'est pas toujours sans poser problème et peut limiter l'impact de la diminution mondiale du tonnage de mercure utilisé. En Europe par exemple, dans laquelle de nombreux pays poussent à une élimination progressive avant 2010 des installations chlore-soude utilisant le procédé au mercure, de très grandes quantités de mercure deviendront disponibles. A elle seule, l'Union Européenne pourrait ainsi libérer jusqu'à 13000 t de mercure additionnel pour le marché (équivalents à quelques 6 à 12 ans de production de mercure).

I.1.5. Toxicité du mercure

La forme chimique du mercure joue un rôle important sur sa toxicité. Les symptômes sont donc différents dans le cas d'expositions au mercure élémentaire, aux composés inorganiques ou organiques du mercure. Les sources d'exposition sont aussi très variables selon les différentes formes de mercure.

Le méthylmercure occupe une place particulière dans la mesure où des populations importantes y ont été et y sont exposées. La contamination par le méthylmercure de la baie de Minamata au Japon est à la base de la catastrophe qui toucha la région entre 1953 et 1960. Sa toxicité, beaucoup étudiée, est mieux connue que celles des autres composés du mercure. Le méthylmercure est un neurotoxique qui affecte en particulier le cerveau en phase de développement. Ce composé passe facilement à travers la barrière du placenta et la barrière hémato-encéphalique ; des conséquences importantes dues à des expositions pendant la période de grossesse sont donc fortement à craindre (UNEP, 2002). Les symptômes d'une atteinte neurologique peuvent être très diverses : paralysies, malaises, troubles visuels, ataxie, etc., et l'intoxication peut même être mortelle (e.g. Harada, 1995). Quelques études suggèrent également l'effet néfaste du méthylmercure le système cardio-vasculaire (Salonen et al., 1995 ; Rissanen et al., 2000). Le méthylmercure est de surcroît considéré comme étant un possible cancérigène pour l'homme par l'Agence Internationale pour la Recherche sur le Cancer (en anglais International Agency for Research on Cancer; IARC, 1993). La source principale d'exposition au méthylmercure et autres composés alkyl-mercure est représentée par les aliments, en particulier lors d'ingestions de poisson et d'autres produits de la mer (WHO/IPCS, 1990; UNEP, 2002).

Pour le mercure élémentaire, la principale cause d'intoxication est l'inhalation de vapeurs. Environ 80% des vapeurs inhalées sont absorbées par les tissus des poumons. Dans le cas des composés inorganiques du mercure, les aliments sont aussi la source principale d'intoxication. Là encore des troubles neurologiques sont à craindre. Parmi les symptômes d'intoxication au mercure élémentaire ou inorganique on trouve des troubles du comportement, des frémissements, des instabilités émotionnelles, des insomnies, des pertes de mémoire, des maux de tête, etc. (WHO/IPCS, 1991 ; UNEP, 2002).

I.2. Le cycle du mercure dans l'environnement

La figure I.3 ci-dessous représente très schématiquement le cycle du mercure dans l'environnement. Ce paragraphe se propose de détailler et d'explicitier les différentes informations contenues dans cette figure.

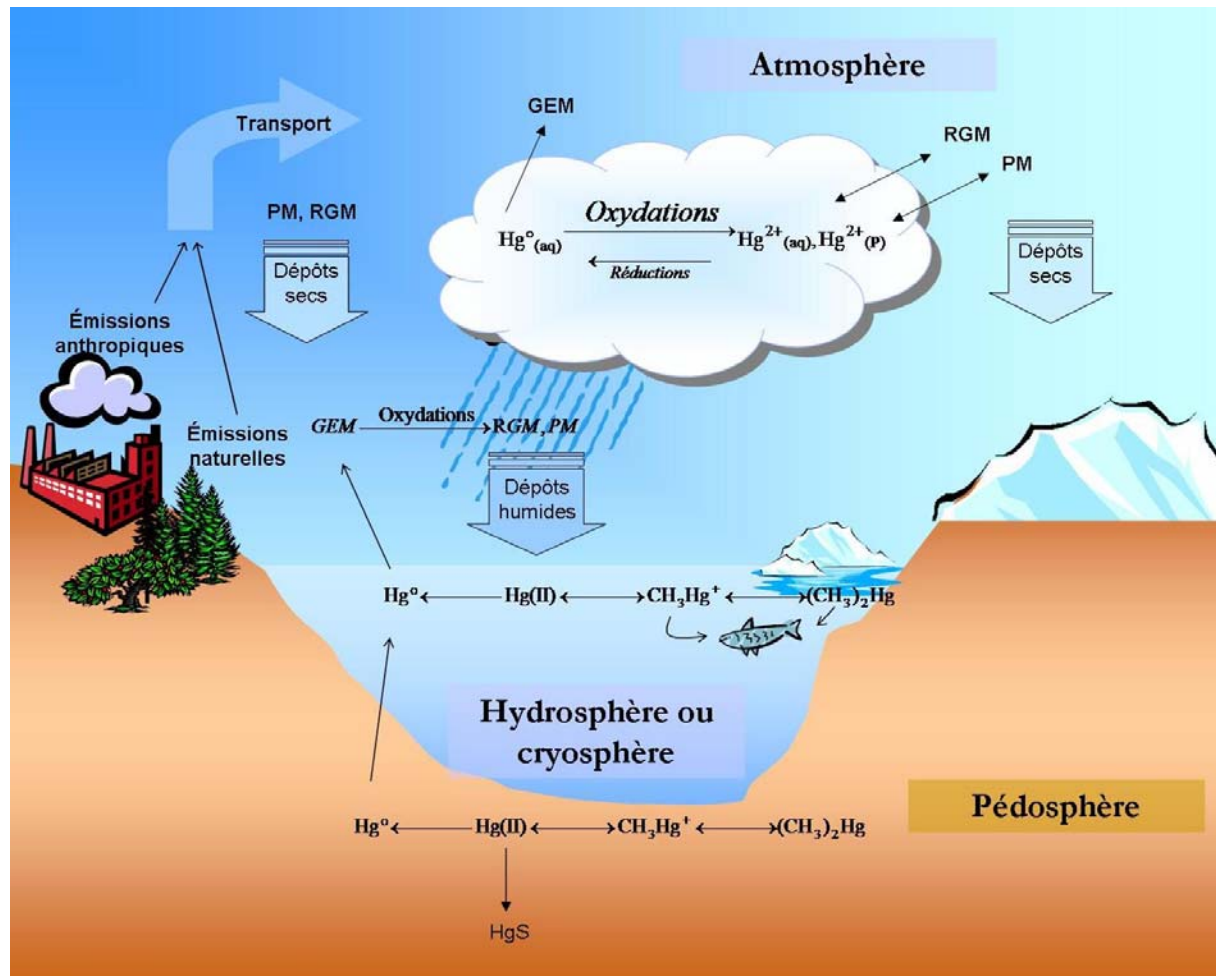


Figure I.3. Représentation schématique du cycle biochimique du mercure dans l'environnement.

I.2.1. Espèces mercurielles présentes dans l'environnement

Dans l'atmosphère, le mercure élémentaire Hg^0 est très largement majoritaire puisqu'il représente plus de 95% du mercure (e.g. Slemr et al., 1985 ; Munthe, 1994). Très peu soluble et peu sujet à des phénomènes d'adsorption sur des particules (Seigneur et al., 1998), il est présent en phase gazeuse ($Hg^0_{(g)}$ ou GEM pour Gaseous Elemental Mercury), avec des concentrations comprises généralement entre 1 et 4 ng/m^3 (e.g. Lindqvist et Rodhe, 1985 ; Lindberg et Stratton, 1998) et un niveau de fond moyen pour l'hémisphère nord de 1.7 ng/m^3 (Slemr et al., 2003). A l'inverse, le mercure inorganique divalent $Hg(II)$ ($HgCl_2$, $Hg(OH)_2$, HgO , etc.) est présent essentiellement dans les eaux atmosphériques (précipitations, nuages, brouillard...) (Lin et Pehkonen, 1999), soit sous forme dissoute ($Hg^{2+}_{(aq)}$), soit sous forme particulaire ($Hg^{2+}_{(p)}$, adsorbé sur des particules) (Ross et Vermette, 1995). Les concentrations

en mercure dans les eaux atmosphériques sont de l'ordre de la dizaine de ng/L. Le mercure inorganique divalent est présent également en phase gaz ($\text{Hg(II)}_{(g)}$ ou RGM pour Reactive Gaseous Mercury comme par exemple $\text{HgCl}_{2(g)}$, $\text{HgBr}_{2(g)}$, $\text{Hg(OH)}_{2(g)}$) et constitue $\sim 1\%$ du mercure gazeux (Lindberg et Stratton, 1998). Une partie du mercure divalent est toutefois sous forme particulaire ($\text{Hg}_{(p)}$ ou PM pour Particulate Mercury) associé à des aérosols ($\sim 1\%$ du mercure gazeux (Slemr et al., 1985)). En régions industrialisées, les teneurs en RGM et PM sont plus importantes ce qui implique une origine anthropique (e.g. Xiao et al., 1991). Outre les composés inorganiques, on trouve dans l'atmosphère des composés organiques ou partiellement organiques tels que $\text{CH}_3\text{Hg}^+_{(g)}$, $\text{CH}_3\text{HgCl}_{(g)}$, $\text{CH}_3\text{HgOH}_{(g)}$ ou $\text{Hg(CH}_3)_2_{(g)}$. Ces composés sont peu abondants et leur quantification dans l'atmosphère est rarement réalisée. Le mercure I (sous forme de dimère Hg_2^{2+}) ne sera pas considéré dans notre étude, ce degré d'oxydation ne possédant pas de composés stables dans les conditions atmosphériques (Schroeder et Munthe, 1998). Ses composés les plus abondants, Hg_2O et Hg_2Cl_2 , se décomposent très facilement sous l'effet de la lumière ou de la chaleur en Hg° et HgO ou HgCl_2 .

Dans les eaux douces ou marines, les sols, la neige, les sédiments lacustres et marins, le mercure se trouve principalement sous formes divalentes inorganiques (HgCl_2 , HgO , HgS , $\text{HgSO}_4\dots$) ou organiques (CH_3Hg^+ , $(\text{CH}_3)_2\text{Hg}$) ou encore partiellement organiques (CH_3HgOH , ClHgCH_3) (US EPA, 1997). Les composés de mercure divalent sont susceptibles d'être réduits en Hg° qui diffuse alors et repart vers l'atmosphère. En outre, le mercure peut s'accumuler dans ces milieux en se liant à la matière organique et des processus de méthylation conduisent à la conversion des formes inorganiques en formes organiques via divers processus microbiens (US EPA, 1997). Les composés organiques s'accumulent alors dans la chaîne alimentaire.

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.2.2. Sources du mercure

Les rejets de mercure dans la biosphère peuvent être classés en trois catégories: les sources naturelles, les rejets anthropiques à partir des impuretés de mercure contenues dans les matières premières telles que les combustibles fossiles (en particulier le charbon) et autres minerais, les rejets anthropiques résultant de l'utilisation intentionnelle du mercure dans des produits et procédés (des rejets pendant des fabrications, ou dus à des fuites, etc.).

Les sources naturelles de rejet de mercure sont principalement les volcans, l'évaporation du sol et des surfaces d'eau, la dégradation de minéraux et les feux de forêts (e.g. UNEP, 2002). Dans certaines régions du monde, les concentrations de mercure dans la croûte terrestre sont naturellement importantes et contribuent aux niveaux élevés à l'échelle locale et régionale observés dans ces zones. Les émissions de mercure aujourd'hui à partir du sol et des surfaces d'eau sont dues à la fois aux sources naturelles et à la réémission des dépôts antérieurs de mercure venant de sources anthropiques et naturelles. Ceci fait qu'il est difficile de connaître les émissions de mercure qui sont vraiment d'origine naturelle. Cependant les informations disponibles indiquent que les sources naturelles sont responsables de moins de 50% des rejets totaux et une étude récente (Munthe et al., 2001) suggère que les activités de l'homme ont contribué à multiplier par environ 3 les niveaux du mercure dans l'atmosphère.

Les principales sources anthropiques à partir des impuretés de mercure contenues dans les matières premières sont : les centrales thermiques au charbon (la source la plus importante d'émissions vers l'atmosphère), la production d'énergie à partir d'autres combustibles fossiles, l'incinération de déchets (déchets municipaux, médicaux et chimiques), la production de ciment (mercure dans la chaux), l'exploitation minière et autres activités métallurgiques impliquant l'extraction et le traitement de matériaux minéraux vierges et recyclés (par exemple la production de fer et acier, ferromanganèse, zinc, or, autres métaux non-ferreux) (e.g. UNEP, 2002). Les principales sources anthropiques provenant de l'extraction et des utilisations intentionnelles du mercure sont l'exploitation minière du mercure, l'exploitation minière à petite échelle de l'or et de l'argent (utilisant le procédé d'amalgamation), la production chlore-soude à cathode de mercure, l'utilisation de lampes fluorescentes, de divers instruments et des amalgames dentaires, la fabrication de produits contenant du mercure (thermomètres, manomètres, baromètres, commutateurs électriques et électroniques) (e.g. UNEP, 2002).

Des incertitudes importantes existent dans les inventaires disponibles sur des rejets de mercure via des activités anthropiques, non seulement en fonction des sources, mais aussi par pays. Les émissions dues à la combustion de combustibles fossiles (surtout le charbon) dans des installations fixes et à l'incinération de déchets correspondent approximativement à 70% de l'ensemble des émissions quantifiées provenant des principales sources anthropiques. Les émissions de sources anthropiques vers l'atmosphère ont diminué depuis les dix dernières années en Amérique du Nord et en Europe grâce aux efforts réalisés (UNEP, 2002). Au Canada par exemple, les émissions sont passées d'environ 33 t à 6 t entre 1990 et 2000.

I.2.3. Transport et dépôts

Les différentes espèces mercurielles de l'atmosphère observent des modes de transport très différents. Il est donc important, avant de s'intéresser au transport, de pouvoir estimer la part d'émission en mercure élémentaire et en mercure divalent. Dans le tableau I.1 sont présentés pour les plus importantes sources anthropiques du mercure les pourcentages d'émission en GEM (Gaseous Elemental Mercury), en RGM (Reactive Gaseous Mercury) et en PM (Particulate Mercury).

| | Combustion de charbon | Autres combustions fossiles | Production de ciment | Métaux non-ferreux | Fer et acier | Production chlore-soude | Incinération de déchets | Autres | Moyenne sur toutes les sources |
|-----|-----------------------|-----------------------------|----------------------|--------------------|--------------|-------------------------|-------------------------|--------|--------------------------------|
| GEM | 50% | 50% | 80% | 60% | 80% | 70% | 20% | 80% | 64% |
| RGM | 40% | 40% | 15% | 30% | 15% | 30% | 60% | 15% | 28% |
| PM | 10% | 10% | 5% | 10% | 5% | 0% | 20% | 5% | 8% |

Tableau I.1. Pourcentages d'émission en GEM, RGM et PM pour les plus importantes sources anthropiques de mercure. D'après Pacyna et al. (2000) et UNEP (2002).

La majorité des émissions dues à l'activité de l'homme sont des rejets sous forme de mercure élémentaire gazeux. Ce mercure peut être transporté sur de très grandes distances par les masses d'air. Les autres parties des émissions dans l'air sont sous forme de composés divalents gazeux (RGM) ou bien sont fixés sur des particules présentes dans le gaz d'émission

(PM). Ces espèces ont une durée de vie plus courte dans l'atmosphère que le GEM et peuvent être déposées par des processus humides ou secs à des distances d'environ 100 à 1000 kilomètres.

Le mercure élémentaire est peu réactif, peu sujet au dépôt sec, peu soluble dans l'eau et n'est pas efficacement lessivé par les précipitations (Lee et al., 1998). Le temps de séjour du mercure élémentaire dans l'atmosphère est alors important et peut varier de quelques mois à environ un an (e.g. Slemr et al., 1985). Ceci rend un transport à l'échelle d'un hémisphère tout à fait possible, et des émissions dans n'importe quel continent peuvent donc contribuer à des dépôts dans d'autres continents. En se basant sur des modèles de transport du mercure entre continents, Travnikov et Ryaboshapko (2002) estiment que jusqu'à 50% du mercure anthropique déposé en Amérique du Nord pourrait provenir de sources extérieures. De la même manière, les contributions de sources extérieures aux dépôts anthropiques en Europe et en Asie sont estimées à respectivement environ 20% et 15%. De plus, comme il a déjà été mentionné, le mercure est capable d'être réémis à partir des surfaces d'eau et du sol. Ce processus augmente considérablement le temps de résidence du mercure dans l'environnement. Cette réémission est souvent mal quantifiée. Citons toutefois des résultats récents publiés par Lindberg et al. (2001a) qui font état de taux de réémission d'environ 20% sur une période de 2 ans, ceci basé sur des mesures à l'aide d'isotopes stables de mercure dans la région du Nord-Ouest de l'Ontario au Canada.

A la différence du mercure élémentaire gazeux, les espèces divalentes peuvent être déposées rapidement par voie humide. Ceci s'explique par la grande solubilité de nombreuses espèces (en particulier de HgCl_2). Les taux de lessivage des espèces divalentes, exprimés par le rapport des concentrations 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), et sont de l'ordre de 1000 à la fois pour le RGM et pour le PM (Mason et al., 1997). Les espèces divalentes sont également plus sujettes au dépôt par voie sèche. Le RGM est rapidement déposé par voie sèche sur les surfaces environnementales (US EPA, 1997) avec une vitesse de dépôt estimée à 0,5 cm/s (Ryaboshapko et al., 1998) voire 2 cm/s (Lindberg et Stratton, 1998). 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).

Cependant il peut se produire des conversions importantes entre les espèces mercurielles dans l'atmosphère, ce qui affectera la distance de transport. Ainsi, les processus

de transformation du mercure élémentaire en mercure divalent et inversement influencent fortement les caractéristiques de transport et les taux de dépôt de ce métal, et donc la part de mercure susceptible d'être incorporée dans la chaîne alimentaire. Depuis les premières tentatives pour modéliser la chimie et la spéciation du mercure atmosphérique (Pleijel et Munthe, 1995a, b), de nombreuses constantes de réactions ont été mesurées et deux synthèses majeures sur la chimie atmosphérique du mercure ont été publiées (Schroeder et Munthe, 1998; Lin et Pekhonen, 1999). La chimie du mercure était censée s'effectuer alors très majoritairement en phase aqueuse, et seulement très lentement en phase gaz avec une réaction d'oxydation de Hg° par l'ozone prépondérante. Les déterminations récentes des constantes de vitesse des réactions en phase gazeuse du mercure élémentaire $\text{Hg}^{\circ}_{(g)}$ avec le radical hydroxyle $\text{OH}_{(g)}$ (Sommar et al., 2001) et les radicaux Cl et Br (Ariya et al., 2002) ont montré que l'oxydation du mercure élémentaire pouvait en fait être relativement rapide et que le temps de résidence de $\text{Hg}^{\circ}_{(g)}$ devait être diminué d'environ 1 an à quelques mois. Inversement le mercure divalent peut également être réduit en mercure élémentaire dans les eaux atmosphériques et limiter de ce fait la vitesse globale d'oxydation de Hg° et donc les dépôts de mercure, mais les processus chimiques sont aujourd'hui associés d'incertitudes importantes. Si les processus d'oxydation en phase gazeuse sont plus rapides que ce que l'on pensait précédemment, la répartition homogène et stable du niveau de fond de mercure élémentaire gazeux observée sur l'ensemble de l'hémisphère nord supposerait des phénomènes de réémission à des vitesses plus rapides que celles estimées aujourd'hui.

I.2.4. Impacts environnementaux et sanitaires

Une fois déposé dans l'hydrosphère, le mercure divalent (sous forme réactive ou particulaire) peut être transformé en méthylmercure par des processus biotiques (sous l'action d'organismes microbiologiques comme les bactéries). L'efficacité de cette transformation (méthylation) dépend de nombreux paramètres (activité microbiologique et mercure disponible biologiquement, paramètres influencés eux-mêmes par la température, le pH, le potentiel redox, la présence ou non d'agents complexants organiques ou inorganiques) (Ullrich et al., 2001). La présence de bactéries susceptibles d'effectuer des « dé-méthylation » est également à prendre en compte, surtout lorsque la concentration en méthylmercure augmente, limitant ainsi la production d'organo-mercures (Marvin-Dipasquale et al., 2000 ;

Bailey et al., 2001). Des processus de méthylation purement chimiques (processus abiotiques) sont également envisageables. Néanmoins, et ce bien que l'importance des phénomènes biotiques comparée à celle des phénomènes abiotiques n'ait pas été établie de manière claire, on suppose que la méthylation du mercure s'effectue sous action bactérienne (Ullrich et al., 2001).

Bien que toutes les formes du mercure puissent s'accumuler dans une certaine mesure, le méthylmercure est absorbé et s'accumule bien plus dans les poissons que les autres formes (bio-accumulation). Le terme bio-accumulation se réfère à l'accumulation nette de mercure, avec le temps, à l'intérieur d'un organisme. Près de 100% du mercure qui s'accumule de manière biologique dans les poissons prédateurs est représenté par le méthylmercure (UNEP, 2002). La majorité du méthylmercure dans les tissus des poissons est fixée chimiquement à des groupes sulfhydriques des protéines par des liaisons covalentes, ce qui fait que le processus d'élimination du mercure est long (le mercure a dans ces tissus une demi-vie d'environ deux ans) et qu'il se produit un enrichissement relatif du méthylmercure (par rapport au mercure inorganique) lorsqu'on passe d'un niveau trophique à un niveau supérieur (phénomène de bio-amplification). Le terme bio-amplification se réfère à l'accumulation progressive du mercure par les niveaux trophiques successifs, ce qui veut dire que la bio-amplification concerne le rapport de la concentration dans les tissus d'un organisme prédateur, par comparaison à celle dans les tissus de sa proie (AMAP, 1998 ; UNEP, 2002).

Aux niveaux supérieurs du réseau d'alimentation aquatique se trouvent les espèces mangeuses de poisson telles que les hommes, les oiseaux de mer, les phoques ... Les réseaux alimentaires aquatiques ont tendance à avoir davantage de niveaux que les réseaux terrestres, où les prédateurs des espèces sauvages se mangent rarement entre eux ; la bio-amplification aquatique y est donc normalement plus importante (UNEP, 2002). Les concentrations de mercure dans divers types de poisson varient généralement d'environ 0,05 à 1,4 milligrammes de mercure par kilogramme de tissu de poisson (mg/kg) en fonction de facteurs tels que le pH et le potentiel redox de l'eau, l'espèce, l'âge et le poids du poisson. Des recommandations ont été faites concernant la consommation de poissons (et parfois de mammifères marins) dans un certain nombre de pays, conseillant aux personnes, en particulier les sous-groupes vulnérables (tels que les femmes enceintes et les jeunes enfants) de limiter ou d'éviter la consommation de certains types de poissons (UNEP, 2002). Et si la consommation modérée de poisson ne devrait pas représenter un risque préoccupant, les personnes consommant des quantités plus importantes de poissons ou de mammifères marins, comme c'est le cas par exemple des

populations arctiques, pourraient se trouver très exposées au mercure et donc être dans une situation à haut risque.

I.2.5. Evolution temporelle des concentrations en mercure en Arctique

De nombreuses études révèlent l'existence d'une contamination en mercure des écosystèmes arctiques (e.g. Wagemann et al., 1995, 1996 ; Evans et Lockhart, 1999 ; Muir et al., 1999 ; Macdonald et al., 2000). Le mercure a toujours été présent en Arctique mais les teneurs sont aujourd'hui supérieures à celles, estimées, d'avant la période industrielle. De surcroît, les tendances actuelles ne montrent pas de diminution malgré les efforts effectués au niveau des émissions européennes et nord-américaines, et les concentrations augmentent même dans certaines zones (AMAP, 2002). Un accroissement récent des dépôts de mercure dans les sédiments lacustres arctiques a été observé, avec des augmentations des dépôts de mercure d'un facteur 3 à 7 dans certains lacs au cours des deux derniers siècles (Landers et al., 1995 ; Lockhart et al., 1998 ; Bindler et al., 2001). Des augmentations des concentrations en mercure dans les tourbières sont également observées (AMAP, 2002). De plus, des concentrations anormalement élevées sont trouvées dans la faune arctique comme dans les baleines (Wagemann et al., 1996), les phoques (Wagemann et al., 1996), les ours polaires (Dietz et al., 2000)... Plus généralement tous les poissons et mammifères marins contiennent de fortes teneurs en mercure, avec des concentrations qui augmentent au même niveau trophique avec la taille et l'âge (Lockhart et Evans, 2000). En Arctique, le régime alimentaire traditionnel peut consister, à certains moments de l'année, en des quantités importantes de poissons ou de mammifères marins. On retrouve alors dans les populations consommatrices en grande quantité de poissons des niveaux de méthylmercure élevés et toxiques chez l'homme (AMAP, 2002). Cette forte exposition au méthylmercure des populations arctiques est bien documentée depuis les années 1970 (Hansen et Danscher, 1997), surtout au Canada (Kosatsky et Dumont, 1991 ; Wheatley et Paradis, 1998).

Le mercure arrive en Arctique très majoritairement via l'atmosphère par transport du GEM à longues distances (AMAP, 2002). Mais la présence de mercure atmosphérique sous sa forme élémentaire n'explique pas à elle seule comment le mercure entre dans la chaîne alimentaire. $Hg^{\circ}_{(g)}$ doit d'abord être transformé puis déposé... Chaque printemps, à un moment où la région toute entière est vulnérable, une quantité substantielle de mercure

pourrait être déposée sur la neige et la glace arctique, dont une partie entrerait dans la chaîne alimentaire. L'Arctique serait à la merci du mercure à cause d'un extraordinaire concours de circonstances provoquant l'oxydation du mercure élémentaire puis le dépôt d'espèces réactives transformables biologiquement. Ce concours de circonstances, sur lequel la communauté internationale du mercure s'est penchée, va faire l'objet du paragraphe suivant et sera le fil rouge de ce manuscrit.

I.3. Les Atmospheric Mercury Depletion Events (AMDEs)

I.3.1. Historique des observations des AMDEs

En 1995, à Alert (82°30'N, 62°30'W), dans la province canadienne du Nunavut (alors intégrée aux Territoires du Nord-Ouest), des épisodes de brusques chutes des teneurs en mercure atmosphérique sont pour la première fois observés (Schroeder et al., 1998). Les mesures, débutées en janvier et terminées début décembre 1995, dévoilent des concentrations relativement stables en janvier - février puis de juin à décembre (autour de $\sim 1.5 \text{ ng/m}^3$) mais font apparaître aux mois de mars, avril et mai des variations significatives des teneurs en mercure atmosphérique avec des chutes régulières bien en dessous des 1.0 ng/m^3 . En parallèle, les niveaux d'ozone au printemps témoignent des mêmes variations avec des chutes de 30-50 ppb jusqu'à moins de 10 ppb et parfois sous la limite de détection de l'analyseur (0.5 ppb). Ces chutes d'ozone et de mercure atmosphérique sont illustrées par la figure I.4, tirée de l'article de Schroeder et al. (1998). Le « mercure atmosphérique » mesuré par Schroeder et al. (1998) apparaît aujourd'hui, étant donnés les efforts analytiques effectués depuis 1995 pour mesurer les espèces mercurielles atmosphériques (cf. chapitre II), comme étant du GEM (Gaseous Elemental Mercury). Pour la première fois des Atmospheric Mercury Depletion Events (AMDEs) sont donc mis en évidence ; de surcroît ces épisodes apparaissent comme étant en phase avec des LOEs (Low Ozone Events), avec une excellente corrélation entre les concentrations de GEM et d' O_3 .

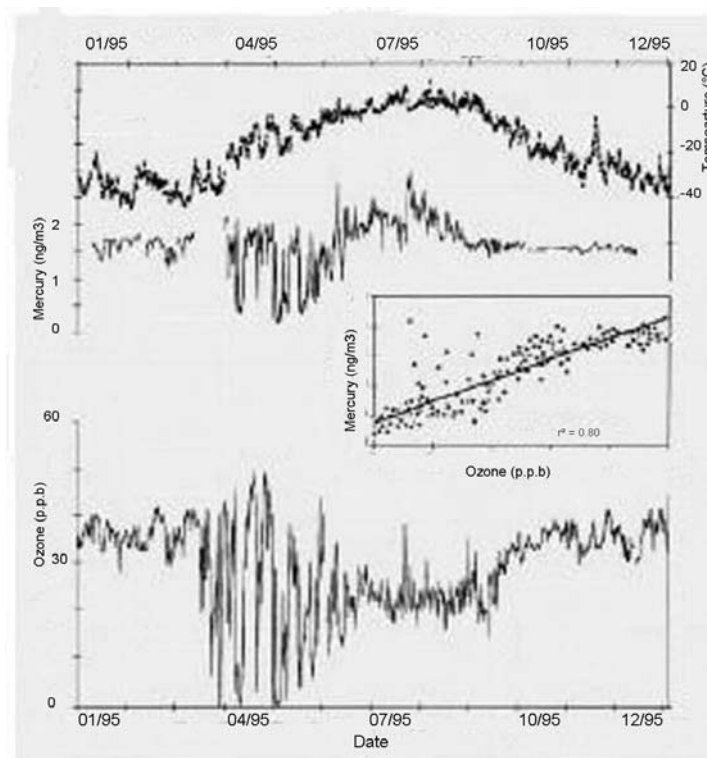


Figure I.4. Illustration des premiers AMDEs observés à Alert en 1995 par Schroeder et al. (1998). La corrélation entre le mercure et l'ozone ($r^2=0.80$) a été obtenue avec les mesures du 9 avril au 29 mai.

Depuis cette découverte à Alert, de multiples observations de ces phénomènes ont été réalisées, donnant lieu à de nombreux articles. En plus d'Alert (Lu et al., 2001 ; Steffen et al., 2002), Barrow en Alaska (Lindberg et al., 2001b et 2002), Station Nord au Groenland (Skov et al., 2004), Ny-Ålesund au Svalbard (Berg et al., 2003 ; Sommar et al., 2004) et Anderma en Sibérie (Steffen et al., 2004) sont autant de lieux où ces phénomènes ont pu être observés. Tous ces lieux ont la particularité d'être en bordure de l'océan arctique (figure I.5), et de connaître un printemps polaire (période durant laquelle les AMDEs sont observés) caractérisé par l'absence de nuit. Des AMDEs ont également été observés en un lieu sub-arctique (Kuujjuarapik/Whapmagoostui en bordure de la baie d'Hudson à une latitude de 55°N (Hönninger, 2002 ; Poissant et al., 2002)). Enfin des phénomènes analogues ont été mis en évidence en Antarctique (Ebinghaus et al., 2002 ; Sprovieri et al., 2002 ; Temme et al., 2003) durant le printemps austral. La concomitance des AMDEs avec les LOES, observée à chaque fois, suppose un lien fort entre ces événements.

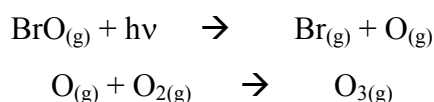


Figure I.5. Carte de l'Arctique et localisation des stations où des AMDEs ont été observés.

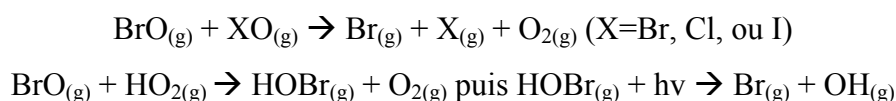
I.3.2. Low Ozone Events et « bromine explosion »

Les premiers LOEs observés ont été rapportés par Oltmans et Komhyr (1986) pour des mesures effectuées à Barrow, et par Bottenheim et al. (1986) pour des mesures provenant de Alert. Au printemps polaire, les concentrations en ozone dans la première couche de la troposphère (admettant des inversions de températures et d'épaisseur moyenne $\sim 500 \pm 100$ m, (Bradley et al., 1992)) peuvent chuter des niveaux de fond arctiques (~ 40 ppb) jusqu'au dessous des limites de détection des instruments en quelques heures. Ozone et mercure ne sont pas les seuls composés à être concernés : d'une manière analogue, des chutes extrêmement rapides des concentrations en alcanes, alcènes ou encore alcynes, ou plus généralement en hydrocarbures à au moins deux carbones ont été observées lors de LOEs (e.g. Bottenheim et al., 1990 ; Kieser et al., 1993 ; Jobson et al., 1994 ; Ariya et al., 1998 ; Boundries et Bottenheim, 2000), et leur origine a été largement discutée (e.g. Jobson et al., 1994 ; Ariya et al., 1997, 1998 ; Sander et al., 1997 ; Boundries et Bottenheim, 2000). Il ressort de ces discussions issues d'expériences de terrain, d'expériences en laboratoire ainsi

que de modélisations le rôle prépondérant joué par les halogènes via le radical Cl mais surtout par le radical Br. Br qui dès les premières discussions sur les LOEs a été mis en avant pour expliquer la destruction de l'ozone (Barrie et al., 1988 ; Finlayson-Pitts et al., 1990 ; Fan et Jacob, 1992 ; McConnell et al., 1992). Après oxydation de Br_(g) par O_{3(g)} (Br_(g) + O_{3(g)} → BrO_(g)), le radical BrO_(g) formé est susceptible d'évoluer selon différentes voies. La première est la photolyse de BrO qui aboutit à la reformation de l'ozone (Sander et al., 1997)



La deuxième voie est la destruction de BrO sans formation de O, aboutissant donc après bilan à la destruction de l'ozone. Pour cette voie, diverses réactions peuvent être envisagées (Sander et al., 1997; Tuckermann et al., 1997) :



Reste que des destructions aussi rapides (quelques heures) de l'ozone nécessitent d'importantes concentrations en Br et c'est certainement en cela que réside l'extraordinaire concours de circonstances permettant l'apparition de ces phénomènes. C'est le phénomène qu'on nomme « bromine explosion » (e.g. Wennberg, 1999).

De nombreuses hypothèses ont été avancées dans les années qui suivirent la découverte des LOEs et jusqu'à aujourd'hui (e.g. Barrie et al., 1988 ; Finlayson-Pitts et al., 1990 ; Fan et Jacob, 1992 ; McConnell et al., 1992 ; Foster et al., 2001). Des réactions en chaîne impliquant des espèces halogénées aboutiraient à la formation de ce radical Br_(g) via la photolyse de molécules telles que Br_{2(g)} et BrCl_(g). Très rapidement, il fut admis que la production d'une quantité suffisante de ces molécules halogénées ne pouvait s'expliquer par des réactions en phase gazeuse (Barrie et al., 1988) ; par suite, de nombreux mécanismes hétérogènes ont été proposés, expliquant la libération de Br_{2(g)} et BrCl_(g) via l'oxydation de l'ion Br⁻ (e.g. Foster et al., 2001). Les surfaces actives, pouvant contenir en quantité notable des ions Br⁻ et des oxydants tels que HOBr permettant à ces mécanismes hétérogènes d'oxydation de se produire sont de diverses natures : « frost flowers » (Rankin et al., 2002 ; Kaleschke et al., 2004), neige (e.g. McConnell et al., 1992 ; Tang et McConnell, 1996 ; Simpson et al., 2005), aérosols (e.g. Fan et Jacob, 1992 ; McConnell et al., 1992 ; Vogt et al., 1996), etc. Les « frost flowers » sont des cristaux de glace particuliers, s'arrangeant en forme de fleur, qui sont susceptibles d'apparaître à la surface de la glace de mer fraîchement formée. Leurs conditions d'apparition ainsi que leurs propriétés physiques ont été abondamment

décrites (Hallikainen et Winebrenner, 1992 ; Onstott, 1992 ; Martin et al., 1995 ; Nghiem et al., 1997).

I.3.3. Oxydation du GEM

Les épisodes de chutes des concentrations de GEM ont une origine similaire et sont intimement liés à cette « bromine explosion » : ainsi le radical $\text{Br}_{(g)}$, ou encore le radical $\text{BrO}_{(g)}$ formé via la destruction de l'ozone sont susceptibles d'oxyder le mercure élémentaire en mercure divalent. Cette hypothèse formulée rapidement après la découverte des AMDEs (e.g. Lindberg et al., 2002) tend à se confirmer de plus en plus avec les dernières données cinétiques disponibles (Ariya et al., 2002 ; Ariya et al., 2004). Les oxydants potentiels de Hg° dans l'atmosphère que sont O_3 ou OH ne sont pas assez réactifs pour expliquer les brusques chutes de GEM : les constantes de vitesse des réactions d'oxydation $\text{O}_3 + \text{GEM}$ et $\text{OH} + \text{GEM}$ sont respectivement de $(3.0 \pm 2.0) \cdot 10^{-20}$ (Hall, 1995) et $(8.7 \pm 2.8) \cdot 10^{-14}$ (Sommar et al., 2001) $\text{cm}^3/\text{molec}/\text{s}$, ce qui amène à des temps de vie pour le GEM de l'ordre de 500 jours pour le mercure via l'action de O_3 et OH (Ariya et al., 2004). Des études cinétiques menées en laboratoire par Ariya et al. (2002) afin d'estimer les constantes de vitesse des réactions du mercure élémentaire gazeux avec Cl_2 , Br_2 , Cl et Br concluent au rôle prépondérant du radical Br qui pourrait expliquer à lui seul le phénomène observé : si l'oxydation de Hg° est très limitée avec Cl_2 et Br_2 du fait des faibles constantes de vitesse, la faible concentration en Cl est, elle, le facteur limitant l'oxydation de Hg° par ce radical. En effet la constante de vitesse de l'oxydation par Cl est de $(1.0 \pm 0.2) \cdot 10^{-11}$ $\text{cm}^3/\text{molec}/\text{s}$ soit un ordre de grandeur plus importante que celle de l'oxydation par Br $(3.2 \pm 0.4) \cdot 10^{-12}$ $\text{cm}^3/\text{molec}/\text{s}$ (Ariya et al., 2002) mais la concentration typique en Cl lors d'événements, estimée à $1 \cdot 10^4$ atomes/ cm^3 est de trois ordres de grandeur inférieure à la concentration typique en Br , estimée à $1 \cdot 10^7$ atomes/ cm^3 . Notons que ces valeurs de concentration pour les radicaux Br et Cl sont comparables qu'elles soient obtenues par modélisation des teneurs des espèces halogénées en Arctique (e.g. Sander et al., 1997 ; Michalowski et al., 2000 ; Calvert et Lindberg, 2003) via des modèles dont on peut préjuger de la validité par leur capacité à retrouver les teneurs mesurées de Br_2 , Cl_2 , BrCl (Foster et al., 2001 ; Spicer et al., 2002) et de BrO , ClO (Hausmann et Platt, 1994 ; Tuckermann et al., 1997 ; Hönninger et Platt, 2002), ou qu'elles soient obtenues à partir du comportement des teneurs en hydrocarbures (Solberg et al., 1996 ;

Ariya et al., 1997, reprenant la méthode proposée par Jobson et al., 1994). De surcroît, s'il ressort des études cinétiques de Ariya et al. (2002) l'importance du radical Br, la détermination de la constante de vitesse d'oxydation du GEM par BrO (Raofie et Ariya., 2003) confirme l'importance sensiblement identique du radical BrO (Calvert et Lindberg, 2003 ; Ariya et al., 2004). Il est possible alors de modéliser des consommations de $\sim 1.5 \text{ ng/m}^3$ de GEM via l'oxydation par Br et BrO aussi rapides que celles observées c'est à dire de l'ordre de quelques heures à une journée (Calvert et Lindberg, 2003 ; Ariya et al., 2004). Une seule petite ombre reste au tableau : on ne connaît rien de la constante de vitesse de la réaction éventuelle du GEM avec ClO, et même si [ClO] sera limitée (modélisation : $\sim 1.10^7$ atomes/cm³ (Sander et al., 1997 ; Calvert et Lindberg, 2003) alors que [BrO] $\sim 1.10^9$ atomes/cm³), il n'est pas absurde d'imaginer une constante de vitesse 100 fois supérieure à celle de la réaction d'oxydation du GEM par BrO ce qui aboutirait à une importance équivalente des radicaux ClO et BrO pour les phénomènes d'AMDEs.

I.3.4. Produits d'oxydation formés lors des AMDEs

L'oxydation de Hg⁰ par Br et/ou BrO voire ClO peut donner lieu à divers produits d'oxydation : HgBr₂, HgO, HgBrO₂, HgBrCl, HgBrOH, HgBrI, Hg(OH)₂, etc. La réaction la plus triviale semble être Hg⁰ + 2 Br → HgBr₂ (Lindberg et al., 2002 ; Calvert et Lindberg, 2003 ; Tossel, 2003 ; Goodsite et al., 2004). Des calculs théoriques de stabilité énergétique (supposant un contrôle thermodynamique des réactions) montrent la faisabilité de cette réaction très exergonique (i.e. $\Delta rG^\circ(T) < 0$) : $\Delta rG^\circ(298K) \sim -280 \text{ kJ/mol}$ (Tossel, 2003). Sur des considérations cinétiques, Goodsite et al. (2004) proposent que cette réaction s'effectue en deux étapes (réactions (1) et (2), cf. tableau I.2), la première étape étant en compétition avec la dissociation thermique de HgBr (réaction (-1)). Viable thermodynamiquement (avec $\Delta rG_1^\circ(298K) \sim -30$ et $\Delta rG_2^\circ(298K) \sim -250 \text{ kJ/mol}$, les indices 1 et 2 se rapportant aux réactions (1) et (2), Tossel (2003)) et cinétiquement (Goodsite et al., 2004), ce mécanisme est susceptible d'expliquer les brusques chutes de mercure élémentaire observées. Dans la réaction (2), Cl, I, OH, O₂, etc., pourraient remplacer Br aboutissant ainsi à la formation de HBrCl, HgBrI, HgBrOH, HgBrO₂ (Goodsite et al., 2004). Ceci supposerait toutefois des vérifications thermodynamiques non effectuées par Tossel (2003) mais l'on peut

raisonnablement supposer que la valeur de $\Delta rG_2^\circ(T)$ ne sera pas significativement modifiée et restera fortement négative si Cl, I, OH ou encore O_2 remplace Br.

Tossel (2003) s'est également intéressé à la thermodynamique des réactions susceptibles de se réaliser via l'oxydation de Hg° par BrO. Si les deux réactions (3) et (4) (tableau I.2) sont endergoniques (i.e. $\Delta rG_3^\circ(T) > 0$; $\Delta rG_3^\circ(298K) \sim 200$ et $\Delta rG_4^\circ(298K) \sim 120$ kJ/mol, Tossel (2003)) ce qui s'explique par la faible stabilité de HgO et de HgBr, l'évolution de ces composés vers des composés nettement plus stables (réactions (2) et (5), tableau I.2) rendrait au final possible l'oxydation de Hg° par BrO. En considérant que pour la réaction (2) Br peut être remplacé par Cl, I, OH ou O_2 , la réaction $Hg^\circ + BrO + X$ est susceptible de se produire en donnant selon la nature de X Hg(OH)₂, HgBr₂, HBrCl, HgBrI, HgBrOH, ou encore HgBrO₂. De la même manière, étant donnée la forte exergonicité des réactions (5) et (6), il est plausible par analogie d'envisager la réaction $Hg^\circ + ClO$ (en se gardant toutefois de conclusions trop hâtives puisqu' aucune donnée cinétique n'est disponible pour cette réaction) qui, avec l'intervention d'un troisième composé X (X=H₂O, Cl, Br, I, OH, O₂, etc.), aboutirait à l'oxydation de Hg° et à la formation de composés du type Hg(OH)₂, HgCl₂, HBrCl, HgClI, HgClOH, HgClO₂... Enfin, selon Tossel (2003), il est également possible d'envisager la stabilisation de la molécule HgO par dimérisation aboutissant à la formation de Hg₂O₂.

| réaction | # | $\Delta rG_i^\circ(298K)$ (kJ/mol) |
|--|-------------|------------------------------------|
| $Hg + Br (+M) \rightleftharpoons HgBr (+M)$ | (1) et (-1) | -33.4 |
| $HgBr + Br (+M) \rightarrow HgBr_2 (+M)$ | (2) | -249.6 |
| $Hg^\circ + BrO \rightleftharpoons HgO + Br$ | (3) et (-3) | 204.8 |
| $Hg^\circ + BrO \rightleftharpoons HgBr + O$ | (4) et (-4) | 119.1 |
| $HgO + H_2O \rightarrow Hg(OH)_2$ | (5) | -236.2 |
| $HgCl + Cl \rightarrow HgCl_2$ | (6) | -285.1 |

Tableau I.2. Réactions d'oxydation du mercure pouvant intervenir lors des AMDEs et paramètres thermodynamiques (Tossel, 2003).

Du fait de l'oxydation du GEM en espèces divalentes, il est apparu rapidement nécessaire d'accéder aux concentrations du mercure divalent dans l'atmosphère soit le RGM (Reactive Gaseous Mercury) et le PM (Particulate Mercury). Pas encore totalement au point, la mesure de ces espèces est un exercice difficile auquel nous consacrerons une partie de ce manuscrit (cf. chapitre II). Quoiqu'il en soit, des mesures ponctuelles durant certains AMDEs sont disponibles dans la littérature et on constate que les chutes des concentrations en GEM et

en O₃ s'accompagnent le plus souvent d'augmentations des teneurs en RGM et/ou PM. Ainsi, alors que les niveaux de fond à la fois en RGM et en PM se situent aux niveaux des limites de détection (grossièrement ~10 pg/m³), Lindberg et al. (2001b, 2002), mesurant le RGM à Barrow, ont quantifié pendant des AMDEs des teneurs en RGM supérieures à 300 pg/m³ et jusqu'à 900 pg/m³ alors que Lu et al. (2001), mesurant le PM à Alert, ont trouvé, eux, des teneurs jusqu'à 450 pg/m³. A Ny-Ålesund, Sommar et al. (2004) ont mesuré à la fois le RGM et le PM et ont obtenu pour un événement des teneurs de l'ordre de 100 pg/m³ en chacun des ces deux groupes d'espèces. Toutefois le peu de données disponibles sur des mesures de RGM et PM lors de AMDEs est une première barrière à la compréhension totale de ces événements. De surcroît sur les données publiées de RGM et de PM pendant des AMDEs (qui se limitent avant ce manuscrit aux travaux de Lindberg et al., 2001b et 2002 ; Lu et al., 2001, 2004 ; Berg et al., 2003 ; Sommar et al., 2004), il n'est généralement pas possible de retrouver le GEM consommé (~1.5 ng/m³ lors de la majorité des événements). Ceci est confirmé par les travaux de Steffen et al. (2002) à Alert utilisant un appareil censé mesurer la totalité des espèces mercurielles atmosphériques (TAM pour Total Airborne Mercury mesuré avec le CRPU pour Cold Regions Pyrolysis Unit, Tekran Inc., Canada) et qui ne retrouve pas durant les AMDEs les niveaux hors événements.

I.3.5. Dépôts d'espèces réactives de mercure

L'explication la plus triviale et la plus probable pour expliquer ce mercure « manquant » au vu des nos connaissances sur le cycle du mercure atmosphérique serait le dépôt sur la neige des espèces divalentes réactives et particulaires. En effet le RGM et le PM sont censés rapidement se déposer ; une fois déposés, ils pourraient être à la base de la contamination des écosystèmes arctiques et expliquer les niveaux anormalement élevés trouvés dans la faune. La connaissance des teneurs en mercure dans la neige de surface apparaît alors comme primordiale. Une remarque doit toutefois être effectuée : bien que tentant, il n'est pas viable à notre avis d'effectuer un bilan du cycle du mercure lors d'AMDEs en comparant les teneurs non retrouvées dans l'air et les niveaux mesurés sur la surface de la neige, et ceci pour diverses raisons. La première cause concerne les techniques analytiques. Le RGM et le PM, comme nous le verrons au chapitre II, représentent l'ensemble des espèces mercurielles quantifiables par différents systèmes d'échantillonnage et ne peuvent

pas être identifiés chimiquement mais uniquement par leurs propriétés et en particulier leur capacité à être collectés par ces systèmes (cf. chapitre II). De la même manière la nature du mercure mesuré dans la neige reste obscure ; le plus souvent sont reportées les valeurs de mercure quantifiables par traitement chimique au BrCl puis réductible par SnCl₂ (cf. chapitre IV) sans pour autant que l'on sache à quelles espèces il correspond réellement. Par suite il devient évident de se demander si l'on mesure effectivement tout le mercure atmosphérique d'une part et tout le mercure présent dans les échantillons de neige d'autre part afin de se laisser aller à des bilans très généraux. La seconde cause, si l'on suppose que l'on mesure efficacement toutes les espèces mercurielles à la fois dans l'atmosphère et dans la neige, vient du fait que le phénomène observé n'est pas purement local et qu'une partie des dépôts de RGM et de PM a pu se faire en amont du site de mesure et de prélèvement. Notons de surcroît que même en estimant, si tant est que cela soit réalisable, l'étendue spatiale du phénomène, le mercure atmosphérique « manquant » consiste en des fractions inconnues de RGM et de PM qui n'admettent pas des vitesses de dépôts similaires. Ces remarques faites, on peut tout de même comprendre l'importance que peuvent avoir des données sur les teneurs en mercure en surface du manteau neigeux au printemps polaire afin d'y déceler une éventuelle augmentation, en se gardant d'essayer d'y trouver le mercure atmosphérique « manquant ».

Si les données ne sont là encore que trop peu nombreuses, on constate assez généralement une augmentation des teneurs en mercure en surface du manteau neigeux. En comparant les valeurs moyennes entre hiver et printemps polaires sur des échantillons de neige de surface, Lu et al. (2001), Lindberg et al. (2002) et Steffen et al. (2002) font état d'augmentations des teneurs en mercure. Lu et al. (2001) notent une augmentation moyenne de ~10 à ~50 ng/L entre janvier-février et mars-avril-mai sur des échantillons de neige de surface prélevés sur la mer de Beaufort gelée en 1998. Lindberg et al. (2002) observent des concentrations autour de ~1 ng/L en janvier 2000 sur des échantillons de surface provenant de Barrow, de ~10 ng/L en mars, de ~70 ng/L début mai et de ~90 ng/L fin mai. Steffen et al. (2002) rapportent eux, pour des échantillons provenant d'Alert prélevés en 2000, une augmentation moyenne de ~5 ng/L durant l'hiver à ~120 ng/L lors de périodes où les AMDEs sont fréquemment observés. Mais ces données ne sont que trop limitées et aucun suivi plus systématique n'est fourni et seules des tendances grossières (bien que marquées à la vue des teneurs données) sont disponibles. A Ny-Ålesund, les données présentées par Berg et al. (2003) ne montrent pas à notre sens d'augmentations réellement significatives aux printemps 2000 et 2001. En 2001 par exemple, si les teneurs avant le printemps polaire sont faibles (~2

ng/L et jusqu'à ~5ng/L, avec 6 données présentées), les 8 résultats disponibles pour le printemps valent dans l'ordre chronologique ~35, ~2, ~10, ~2, ~10, ~8, ~0, ~20 ng/L et leur grande variabilité montre qu'ils doivent être interprétés avec la plus grande précaution. Également à Ny-Ålesund, Sommar et al. (2004) ont échantillonné de la neige de surface entre le 20 avril et le 12 mai 2002, période durant laquelle deux AMDEs ont pu être mesurés. Là aussi une grande variabilité des résultats est observée et l'accumulation du mercure en surface suite aux AMDEs comme énoncée par Lu et al. (2001), Lindberg et al. (2002), Steffen et al. (2002) est moins évidente au vu de ces résultats.

C'est en tenant compte de ces remarques que nous soulevons une lacune importante dans nos connaissances actuelles sur les AMDEs : le dépôt des espèces oxydées formées. Car qu'en est-il de la distribution spatiale de ces dépôts ? L'accumulation du mercure dans la neige suite aux AMDEs est-elle locale, régionale, globale sur toute ou sur une grande partie de l'Arctique ? Qu'en est-il de la réémission du mercure une fois déposé en surface ? En effet une partie non quantifiée du mercure divalent déposé est réémise après réduction en mercure élémentaire, par des processus essentiellement photochimiques (Lalonde et al., 2002, 2003). La première question de la spatialité du dépôt est intimement liée à une autre question : peu d'auteurs se sont intéressés à la nature locale ou non des phénomènes observés : est-ce que les faibles teneurs en mercure et en ozone mesurées sont le résultat d'une chimie locale ou la caractérisation de masses d'air appauvries par une chimie antérieure ? Si le phénomène n'est pas local, qu'en est-il alors des concentrations en RGM et en PM après un transport à longue distance ? Et qu'en est-il alors de leurs dépôts et de l'augmentation du mercure en surface du manteau neigeux ? Tous ces points sont à éclaircir du mieux possible afin de tenter d'estimer l'éventuelle contamination que pourraient amener sur l'Arctique les phénomènes d'AMDEs après l'apparition du printemps polaire. Et afin de pouvoir, à terme, éventuellement relier ces phénomènes aux fortes concentrations observées par exemple dans la faune arctique.

I.3.6. Orientation de nos travaux

Si aujourd'hui des bilans de plus en plus précis sont réalisés sur l'apport des AMDEs en mercure sur l'Arctique, les chiffres issus de modélisations ne sont pas des plus comparables. Ainsi très récemment Ariya et al. (2004) ont calculé pour l'Arctique un dépôt de 135 t/an dû à ces phénomènes s'ajoutant aux 225 t/an sans AMDEs alors que Skov et al.

(2004) estiment eux à 89 t/an sans AMDEs et à 208 t/an (limite supérieure) avec AMDEs le dépôt net d'espèces mercurielles divalentes. Les incertitudes analytiques, puis les incertitudes sur les dépôts, sur la réémission et donc à terme sur l'incorporation dans le manteau des espèces mercurielles, ainsi que sur l'étendue des zones touchées par des phénomènes locaux ou assez proches pour qu'une augmentation effective des concentrations en mercure en surface du manteau neigeux puisse y être décelée sont à notre sens les principales limites à l'évaluation de l'apport toxique dont seraient responsables ces spectaculaires phénomènes d'AMDES.

C'est à partir de ces constats et en essayant de garder à l'esprit toutes ces remarques que nous avons orienté nos travaux. Les participations à 4 campagnes polaires, la première au printemps 2002 à Kuujuarapik/Whapmagoostui, Canada, les deux suivantes à Ny-Ålesund, Svalbard, aux printemps 2003 et 2004, ainsi qu'une campagne sur l'océan arctique à bord du brise-glace Research Vessel (RV) Polarstern durant l'été 2004, nous ont permis d'observer 7 AMDEs. À partir de nos données de terrain et d'analyses d'échantillons rapportés de ces campagnes, notre étude s'est essentiellement axée sur des réflexions concernant la nature locale ou non des phénomènes observés, réflexions qui nous ont amenés à des considérations poussées sur les paramètres influant sur l'apparition ou non de tels phénomènes, en s'intéressant en particulier au rôle des surfaces susceptibles de libérer les espèces halogénées actives (Br_2 , BrCl) initiatrices des AMDEs. Cet aspect des choses, privilégiant le côté atmosphérique sans à ce stade s'intéresser aux dépôts, sera traité au chapitre III. Au préalable le chapitre II nous aura permis de s'intéresser et de discuter des méthodes permettant la mesure des espèces mercurielles atmosphériques (en privilégiant bien entendu les mesures de RGM et de PM peu nombreuses dans la littérature lors de AMDEs). Le chapitre IV se limitera non plus à l'atmosphère mais aux AMDEs et leurs liens avec les teneurs en mercure obtenues sur des échantillons de neige de surface. Là encore cet aspect des choses ne peut s'étudier sans des considérations plus techniques sur la mesure des espèces mercurielles dans la neige.

CHAPITRE II. Approche atmosphérique des AMDEs. Aspects expérimentaux.

Une étude sur les Atmospheric Mercury Depletion Events ne pouvait s'envisager de par la nature même du phénomène et de par les remarques effectuées précédemment sans la mesure des espèces mercurielles dans l'atmosphère. Au cours de nos 4 campagnes en Arctique, nous avons pu disposer de différents appareillages permettant d'accéder aux concentrations dans l'atmosphère en Gaseous Elemental Mercury (GEM), Reactive Gaseous Mercury (RGM) et en Particulate Mercury (PM). Loin d'être simple, la quantification de ces espèces présentes à l'état de traces doit d'abord être détaillée et discutée avant d'établir des conclusions hâtives sur le comportement géochimique des ces espèces lors de (ou hors) Mercury Depletion Events.

II.1. Principe des mesures des espèces mercurielles dans l'atmosphère

II.1.1. Analyse du mercure élémentaire gazeux

Le mercure élémentaire gazeux a été mesuré lors de toutes nos campagnes à l'aide de plusieurs analyseurs 2537A (Tekran Inc., Canada). Le 2537A est un instrument qui couple pré-concentration du mercure par amalgamation avec l'or et détection par spectrophotométrie de fluorescence atomique. Il prélève l'air atmosphérique à un débit réglable entre 1.0 et 1.5 L/min à travers un tube en téflon de diamètre ¼ de pouce. Un piège fait de pastilles de chaux sodée puis un filtre téflon (pores : ~0.2 µm) permettent l'élimination de particules indésirables, de traces acides, de sels marins et d'humidité. L'air atmosphérique ainsi traité et entrant alors dans l'instrument passe sur un piège en or, sur lequel le mercure s'amalgame. L'amalgamation du mercure et de l'or étant réversible, le mercure est libéré par chauffage du piège en or à 600°C. La vapeur de mercure entre alors dans une cellule optique où elle est détectée par fluorescence atomique. La détection s'effectue sous un flux d'argon ultra-pur afin d'éviter les phénomènes de quenching (désexcitation du mercure atomique excité non pas par

fluorescence mais par transfert de son surplus d'énergie à des molécules absorbant à des énergies du même ordre de grandeur que le mercure comme O₂ par exemple). La présence de deux pièges en or en parallèle permet d'effectuer simultanément l'étape de prélèvement sur un piège (durée : 300 secondes) et d'analyse sur l'autre (chauffage, détection et refroidissement du piège), autorisant une mesure atmosphérique toutes les 5 minutes. La limite de détection du 2537A est évaluée à environ 0.2 ng/m³ avec un débit de prélèvement de 1.5 L/min (7.5L prélevés en 300 secondes). L'instrument possède une source interne de perméation permettant de disposer de mercure élémentaire gazeux en équilibre avec sa phase liquide. Une calibration interne est alors possible, l'instrument étant capable de libérer une quantité précise de Hg^{°(g)} imposée par l'expérimentateur. En principe une « auto-calibration » par jour est effectuée. Il est en outre toujours possible d'effectuer une calibration « manuelle » en injectant à l'aide d'une micro-seringue électronique du mercure sous un flux d'air zéro (air dépourvu de mercure).

Notons que l'amalgamation de l'or est susceptible de s'effectuer avec d'autres composés mercuriels que Hg^{°(g)} (en particulier HgCl_{2(g)}, et plus généralement certaines espèces divalentes appartenant au RGM ou au PM). Le chauffage du piège en or permet également de décomposer les espèces divalentes éventuellement présentes sur le piège en GEM. Le 2537A ne doit alors pas être considéré comme un analyseur de mercure purement élémentaire, puisqu'une partie du RGM et du PM peut interférer au cours du processus analytique. Toutefois, ces espèces se déposent aisément sur les lignes de prélèvement, sur le piège en chaux sodée ou le filtre téflon. Ces dépôts peuvent être augmentés par l'influence de paramètres comme l'humidité et la température. Il est par exemple reconnu que le RGM et le PM ne seront pas prélevés par le 2537A à moins de chauffer autour de 50°C les lignes de prélèvements. Ainsi, et surtout pour une utilisation en Arctique où les températures sont relativement basses, le 2537A est considéré comme n'analysant que le GEM.

II.1.2. Analyse du mercure élémentaire gazeux

Le principe d'analyse du RGM repose sur le piégeage des espèces mercurielles réactives gazeuses par un dénudeur. Un dénudeur est un tube cylindrique dont on recouvre les parois intérieures d'une substance chimique afin de piéger sélectivement des espèces gazeuses données lors de leur passage à travers le dénudeur. Typiquement pour le piégeage du RGM on

recouvre les parois intérieures des dénudeurs avec du chlorure de potassium. Xiao et al. (1997) furent les premiers à utiliser un dénudeur au KCl en extérieur ; pour collecter efficacement le RGM, le flux d'air à travers le dénudeur doit être laminaire ce qui impose un débit de l'ordre de 1 L/min et pose problème pour mesurer des faibles concentrations en RGM. L'utilisation de dénudeurs annulaires (Possanzini et al., 1983) formés de deux tubes coaxiaux, l'air prélevé passant dans l'espace annulaire entre ces deux tubes, a permis d'augmenter l'efficacité de piégeage d'un facteur 30 par unité de longueur pour des dimensions identiques de dénudeurs. Des débits de l'ordre de 10 L/min peuvent être utilisés tout en maintenant un flux laminaire et une efficacité théorique de collection >99% (Possanzini et al., 1983 ; Landis et al., 2002). Les dénudeurs utilisés pour piéger le RGM ont des diamètres de l'ordre de 2.0 cm et un espace annulaire de l'ordre du millimètre (nombre de Reynolds de l'ordre de 350 avec un débit d'air de 10 L/min, cf. Possanzini et al. (1983) pour la formule du nombre de Reynolds adaptée à cette géométrie particulière), une longueur active (longueur sur laquelle le dépôt de KCl s'effectue) de l'ordre de 20 cm. L'utilisation de KCl comme substance chimique sur laquelle le RGM vient s'adsorber permet en outre d'effectuer ultérieurement une désorption thermique, parce que les composés majeurs du RGM (e.g. HgCl_2 , HgBr_2) ont des températures de décomposition (réduction en Hg°) de l'ordre de 300°C alors que le point de fusion du KCl est de 771°C. Le plus souvent le RGM est donc piégé sur des dénudeurs annulaires en quartz sablé enduits de KCl et peut être aisément désorbé à 500°C en se décomposant en Hg° dont les vapeurs alors formées sont facilement quantifiables par fluorescence atomique. Le fait d'utiliser du quartz sablé améliore le dépôt de KCl (Landis et al., 2002). Landis et al. (2002) ont observé expérimentalement avec ce type de dénudeurs une efficacité de piégeage de HgCl_2 supérieure à 97%, sans pour autant que le mercure élémentaire Hg° vienne s'y adsorber. Le mercure particulaire PM n'interfère pas non plus : Possanzini et al. (1983) ont indiqué que les particules ne se déposent pas sur les parois du dénudeur tant que le flux est laminaire. En effet leurs expériences montrent qu'à concentrations ambiantes la perte de particules dans l'air après passage à travers un dénudeur annulaire était de moins de 1% et 1.4% respectivement pour des particules de diamètre de moins de 3.0 μm et de plus de 3.0 μm . La fraction la plus importante du PM se situerait sous la gamme des 1 μm (Keller et al., 1995 ; Pirrone et al., 1996) avec 60% à 100% du PM contenus dans les fines particules (<2.5 μm).

Malgré ces résultats et les avancées importantes dans la mesure du RGM dues tout particulièrement aux travaux de Landis et al. (2002), une remarque importante doit être faite

sur le RGM et sa mesure. L'acronyme RGM (Reactive Gaseous Mercury) est un terme générique qui regroupe « l'ensemble des espèces mercurielles divalentes gazeuses ». Mais les espèces de Hg(II) effectivement gazeuses dans l'atmosphère ne sont pas bien définies. Sous ce terme RGM nous entendrons par la suite non pas la définition précédemment donnée avec ses limites mais « l'ensemble des espèces de mercure piégeables et identifiables via l'utilisation de dénudeurs annulaires au KCl ». Si HgCl₂ et HgBr₂ sont parmi ces espèces d'un intérêt particulier, il ne faudra pas perdre de vue les limites de nos connaissances sur ce qui peut être regroupé sous l'appellation RGM. Ceci impose entre autres choses qu'une calibration d'un système dénudeur-analyseur pour la mesure d'air ambiant n'est pas envisageable.

II.1.3. Analyse du mercure particulaire

De nombreuses méthodes existent pour mesurer le PM. En 1999, Lu et Schroeder ont publié une synthèse de ces méthodes, avec leurs avantages et inconvénients. Le plus généralement, suivant une méthode développée et testée par Lu et al. (1998), le PM est collecté sur filtre en fibres de quartz puis désorbé thermiquement vers 800-900°C ce qui permet la décomposition du PM en Hg⁰, mesurable par fluorescence atomique. Les avantages du filtre en fibres de quartz sont sa bonne résistance mécanique, le peu de perte de charge qu'il induit sur une ligne de prélèvement, son prix et sa facilité d'utilisation. Mais surtout sa résistance thermique est primordiale pour la désorption thermique généralement effectuée (Lu et Schroeder, 1999). Ses inconvénients sont la distribution relativement large de la taille des pores qui affaiblit la collection des très fines particules (<0.3 µm) et l'adsorption possible d'espèces classifiées dans le RGM (Lu et Schroeder, 1999). Le RGM est effectivement susceptible de s'adsorber sur les filtres en quartz et il est alors indispensable, si l'on veut effectuer une spéciation des espèces mercurielles présentes dans l'atmosphère c'est à dire mesurer le GEM, le RGM et le PM, de placer un dénudeur en amont du filtre (e.g. Landis et al., 2002).

Là encore, les limites de nos connaissances sur la nature du PM apparaissent rapidement et, comme pour le RGM et comme nous l'avons déjà précisé au chapitre I, nous identifierons le PM aux espèces collectées par ce piégeage via un filtre en fibres de quartz.

II.1.4. Unité de spéciation Tekran : modules 1130 et 1135

Un système totalement automatique permettant la mesure du RGM, du PM (fraction $<2.5 \mu\text{m}$) et du GEM a été développé par Tekran Inc., Canada. Il intègre un analyseur 2537A, le module 1130 pour la mesure du RGM et le module 1135 pour la mesure du PM (figure II.1, www.tekran.com). L'air prélevé passe en entrée dans un impacteur éliminant les particules de diamètres $>2.5 \mu\text{m}$, dans un dénudeur qui retient le RGM, sur un filtre en fibres de quartz qui retient le PM puis est transporté via une ligne téflon vers un analyseur 2537A. L'ensemble impacteur, dénudeur, filtre et ligne Téflon est chauffé tout au long du prélèvement à 50°C . Un cycle dure généralement trois heures avec deux heures de pompage d'air ambiant à 10 L/min à l'aide de la pompe du module 1130 pour le piégeage du RGM et du PM (durant ces deux heures, une mesure de GEM est effectuée toutes les cinq minutes par dérivation de 7.5L d'air sortant du module 1135) et une heure durant laquelle le filtre puis le dénudeur sont chauffés sous flux d'air zéro généré par la pompe du module 1130 permettant la quantification du PM et du RGM.

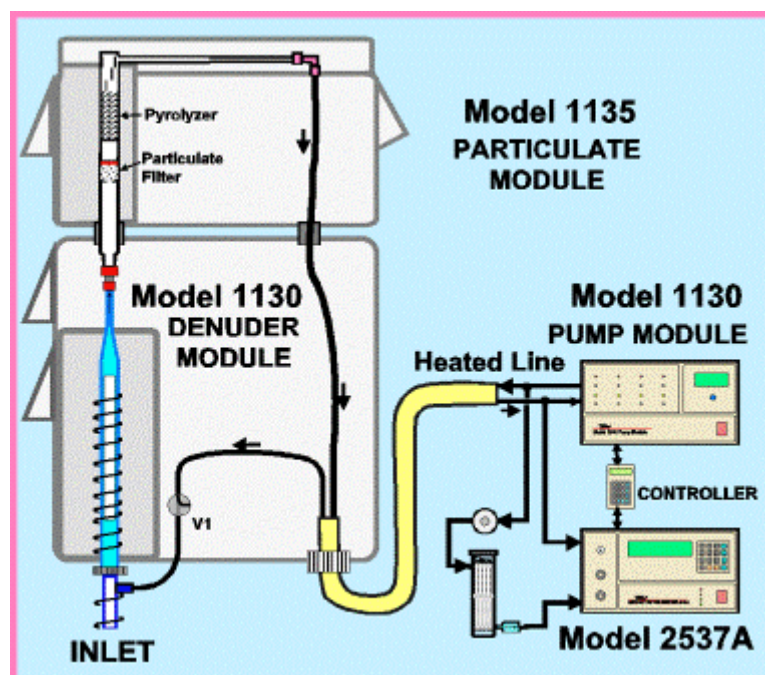


Figure II.1. Représentation schématique d'une unité de spéciation Tekran pour la mesure du RGM, du PM et du GEM, intégrant un module 1130, un module 1135 et un analyseur 2537A. [www.tekran.com]

II.1.5. Appareillages utilisés lors de nos campagnes

Lors de nos campagnes, nous avons pu utiliser différents appareillages pour les mesures du GEM, du RGM et du PM (tableau II.1). Pour la campagne à Ny-Ålesund au printemps 2003, les comparaisons des mesures à la fois du GEM mais aussi du PM et du RGM étaient possibles et ont donné lieu à l'article 1 présenté dans le paragraphe suivant, intitulé « Measurements of atmospheric mercury species during an international study of Mercury Depletion Events at Ny-Ålesund, Svalbard, spring 2003. How reproducible are our present methods ? ». Sur le même schéma, mais de manière plus poussée, la comparaison des données de GEM lors de la campagne sur l'océan arctique à bord du Research Vessel (RV) Polarstern durant l'été 2004 a été réalisée. Ces comparaisons sont présentées ci-après, avant d'envisager les conséquences sur l'utilisation des données à des fins géochimiques.

| Campagne | Mesure du GEM | Mesure du RGM | Mesure du PM |
|---|--------------------------|---|--|
| Kuujuarapik/Whapmagoostui printemps 2002 | Analyseur 2537A (*1) | Module 1130 (Tekran) (*1) | Module 1135 (Tekran) (*1) |
| Ny-Ålesund printemps 2003 | Analyseurs 2537A (*5) | modules 1130 (*2), systèmes manuels (*2) | module 1135 (*1), systèmes manuels (*2) |
| Ny-Ålesund printemps 2004 | Analyseur 2537A (*1) | système manuel (*1) | système manuel (*1) |
| Océan arctique, RV Polarstern été 2004 | Analyseurs 2537A (*3) | module 1130 (*1), système manuel (*1) | système manuel (*1) |

Tableau II.1. Différents instruments utilisés pour la mesure des espèces atmosphériques de mercure lors de nos campagnes de terrain.

II.2. Comparaison des données obtenues lors de la campagne à Ny-Ålesund au printemps 2003

II.2.1. Présentation de l'article 1

Cette campagne à Ny-Ålesund, au Svalbard, regroupait 6 équipes de différents pays (Allemagne, Canada, France, Italie, Norvège, USA). Son but était triple : étudier les AMDEs (cf. chapitre III), s'intéresser aux échanges de mercure entre le manteau neigeux et l'atmosphère (cf. chapitre IV), et comparer les systèmes de mesures de GEM, RGM et PM. L'article 1, intitulé « Measurements of atmospheric mercury species during an international study of mercury depletion events at Ny-Ålesund, Svalbard, spring 2003. How reproducible are our present methods? », soumis pour publication auprès de la revue Atmospheric Environment, présente les résultats de ces comparaisons. La version présentée ci-dessous est la version révisée, acceptée par l'éditeur. Si les valeurs de GEM montrent des concentrations comparables, il n'en est pas de même pour les données sur les espèces divalentes de RGM et de PM. Bien que durant les AMDEs observés lors de cette campagne tous les systèmes enregistrent des augmentations en RGM et en PM, les données ne sont que très peu comparables et font état d'une faible reproductibilité. L'utilisation de données de RGM et/ou PM pour l'étude d'AMDEs doit être faite en connaissance de cause, en ne différenciant que les niveaux « bas » et « hauts » pour ces formes oxydées du mercure.

II.2.2. Article 1

Measurements of atmospheric mercury species during an international study of Mercury Depletion Events at Ny-Ålesund, Svalbard, spring 2003. How reproducible are our present methods?

Katrine Aspmo^{1,2*}, Pierre-Alexis Gauchard³, Alexandra Steffen⁴, Christian Temme⁵, Torunn Berg¹, Enno Bahlmann⁵, Cathy Banic⁴, Aurelien Dommergue³, Ralf Ebinghaus⁵, Christophe Ferrari³, Nicola Pirrone⁶, Francesca Sprovieri⁶, & Grethe Wibetoe²

¹ *Norwegian Institute for Air Research (NILU), P.O.BOX 100, 2027 Kjeller, NORWAY*

² *Department of Chemistry, University of Oslo, P.O. Box 1033, Oslo NORWAY*

³ *Laboratoire de Glaciologie et Géophysique de l'Environnement du CNRS (LGGE), Grenoble, FRANCE*

⁴ *Environment Canada (MSC), Toronto, CANADA*

⁵ *GKSS Research Centre, Geesthacht, GERMANY*

⁶ *CNR, Institute for Atmospheric Pollution, ITALY*

*Corresponding author: *Tel.:* +47 63 89 82 50, *fax:* +47 63 89 80 52
E-mail address: katrine.aspmo@nilu.no

Submitted to *Atmospheric Environment* (October 2004).
Revised version, 13th July 2005 (accepted).

Abstract: Six groups participated in an international study of springtime atmospheric mercury depletion events (AMDEs) at Ny-Ålesund in the Norwegian Arctic during April and May 2003 with the aim to compare analytical methods for measurements of atmospheric mercury species and study the physical and chemical processes leading to AMDEs. 5 groups participated in the method comparison that was conducted at three different locations within Ny-Ålesund. Various automated and manual instrumentation were used to sample, measure and compare gaseous elemental mercury (GEM), reactive gaseous mercury (RGM) and mercury associated with particles (Hg-P). The concentration of GEM was reproducible during background conditions. For the first time using ambient air, the statistics associated with round robin test procedures were applied. This was found to be an appropriate tool to investigate the reproducibility of GEM measurements in ambient air. The precision for each group measuring GEM concentrations was found to be consistently good (within 5%). Five atmospheric mercury depletion events (AMDE) were recorded during the study. Using 4 different methods, including single and replicate samples, all groups recorded higher values of RGM and Hg-P during AMDEs. The results show that measuring comparable atmospheric mercury species at both the same and different locations (within the Ny-Ålesund area) is difficult. Not only do site location and site characteristics create challenges when trying to intercompare results but there are difficulties, as well, in obtaining comparable results with similar sampling and analysis methods. Nevertheless, with our current procedures for atmospheric mercury identification we can differentiate with certainty between “high” and “low” concentration values of RGM and Hg-P.

Key words: gaseous elemental mercury, reactive gaseous mercury, particle bound mercury, intercomparison, round robin test procedures, Arctic

Introduction

Mercury is an environmental pollutant of global concern because of its exceptional behavior due to volatility and ability of methylation (Slemr, 1985). Mercury is among the most highly bioconcentrated trace metals in the human food chain, especially in marine ecosystems (AMAP 2002, Steffen et al., 2002). In the environment, mercury is present in various physical and chemical forms which have different characteristics of transport, deposition and impacts on ecosystems (Schroeder and Munthe, 1998). The speciation of atmospheric mercury is important in order to understand the fate and impact of this pollutant on the environment. Prior to 1995, elemental mercury (hereafter called gaseous elemental mercury (GEM)) was normally the most abundant form of mercury in the atmosphere with a northern hemispheric background concentration of approximately 1.7ng/m^3 (Slemr et al., 2003). GEM was also thought to have a residence time of about 6-24 months, allowing it to be globally transported far from its emission sources (Wängberg et al., 2001). Oxidized mercury compounds, such as the operationally defined reactive gaseous mercury (RGM) and mercury associated with airborne particulate matter (Hg-P), are normally found at much lower concentrations (in the pg/m^3 range) in the air.

The reactivity of GEM in the atmosphere is weak except under special conditions in which GEM can be rapidly oxidized. These fast atmospheric processes, known as atmospheric mercury depletion events (AMDEs), have been observed throughout the Polar Regions (Alert (Schroeder et al., 1998), Barrow (Lindberg et al., 2002), Ny-Ålesund (Berg et al., 2001, 2003a), Greenland (Skov et al., 2004), Amderma (Steffen et al., 2004) and Antarctic (Ebinghaus et al., 2002)). The lifetime of the oxidized mercury fractions is moderate and they have a higher affinity to condensed phases, making them more prone to deposition (Lindberg and Stratton, 1998). The chemical composition and physical structure of RGM and Hg-P cannot be exactly identified by the experimental methods available today, but are instead characterized by their properties and capability to be collected by different sampling systems. Munthe et al., 2001 defines RGM as inorganic water-soluble mercury species with a sufficiently high vapor pressure to exist in the gas phase, and Hg-P as inorganic (including Hg^0) and organic mercury species bound to and/or adsorbed to airborne particulate matter. Several chemical components are

proposed as likely candidates for RGM and Hg-P, such as HgBr₂, HgCl₂ and HgO (Munthe et al., 2001, Calvert and Lindberg 2003, Goodsite et al., 2004).

Since the discovery of atmospheric mercury depletion events (AMDEs) in 1995 at Alert (Schroeder et al, 1998), a lot of work has been carried out to develop methods to identify and quantify the different atmospheric mercury species produced during these events. Additionally, the processes behind these events and their impacts on the Arctic environment are under much investigation (Schroeder et al., 2003). During the past few years, new manual and automated methods to measure GEM, RGM and Hg-P have been developed and are now commercially available. An historic review of the development of methods for speciation of mercury in air is given by Munthe et al. (2001) and Landis et al. (2002). Currently, no calibration standards are available for these operationally defined methods as the chemical composition of the oxidized mercury fractions are presently not known, thus making field intercomparison studies a necessary tool to investigate the performance of the methods.

Field intercomparison is an established practice to determine the degree of comparability of measurement results by comparing the sampling and analytical procedures used by different groups around the world (Ebinghaus et al., 1999). In practice, precision often varies when replicates are performed by different laboratories or even within the same laboratory at different times. This also happens during field intercomparisons thereby making it necessary to distinguish between the repeatability and the reproducibility of the individual results. Several field intercomparison studies of atmospheric mercury species have been performed (Schroeder et al., 1995, Lu et al., 1998, Ebinghaus et al., 1999, Munthe et al., 2001, Landis et al., 2002, Wängberg et al., 2003) at temperate latitudes, but a very limited number of field intercomparison studies have been performed in the Arctic, even less during AMDEs. At present, there is a general comprehension regarding the reliability of methods during background conditions, but the performance of the currently used methods during AMDEs has never been documented. Previous studies under arctic conditions have indicated insufficient comparability of RGM and HG-P measurements (Sommar et al., 2005). Since different groups have been undertaking a variety of atmospheric mercury measurements to study AMDEs at various locations in Polar Regions, a collaborative project was required to ensure comparable data sets. To fill this need, researchers from six countries carried out measurements at three different locations

within Ny-Ålesund, Svalbard during the spring of 2003. The purpose of this international study was to both compare currently used methods for measuring atmospheric mercury species during and around AMDEs in order to ensure comparable datasets, as well as to enhance our understanding of the chemical and physical processes leading to AMDEs. The authors recognize that measuring atmospheric mercury at three different measurement spots is not ideal for such a comparison but this strategy was employed so that the other goals of the campaign could be addressed. Results from process studies are discussed by Gauchard et al. (2005, this issue). Throughout the campaign, measurements of mercury in interstitial snow pack air as well as flux measurements using a flux chamber were carried out. Surface snow was also collected on daily basis close to Ny FID-Sund (results presented in Ferrari et al, 2005).

Experimental

Sampling locations and measurement program

During a one month period, from April 10th to May 10th 2003, an extensive field measurement campaign was carried out around the Ny-Ålesund International Research and Monitoring Facility, Svalbard in the Norwegian Arctic. Measurements were collected by six different groups (results from five groups are presented in this work) at three different locations within Ny-Ålesund. The three locations include Ny FID-Sund, the Italian station and Zeppelin as described below. Ny-Ålesund is a small settlement located on the southern shore of Kongsfjorden on the West Coast of Spitsbergen (78°54'N, 11°52'E) which is the largest of the Svalbard islands. The facilities are surrounded by steep mountains with peaks about 500-600m.a.s.l. to the south of Kongsfjorden. Funneling effect leads to prevailing winds from the east in Ny-Ålesund (Solberg et al., 1996).

Zeppelin

The Zeppelin air monitoring station is located on a ridge of the Zeppelin Mountain at 474m.a.s.l. From this site there is a steep downhill slope north towards Ny-Ålesund situated at 2km distance. The station is typically positioned well above frequent ground inversion of the fjord valley which makes the contribution of local anthropogenic emissions negligible (Solberg et al., 1996). The prevailing wind direction is from south-

southeast and northwest at Zeppelin (Eneroth et al., 2005). The Zeppelin station is part of the Global Atmospheric Watch (GAW) program of the World Meteorological Organization (WMO).

Ny FID-Sund

Ny FID-Sund was a small ($\sim 6\text{m}^2$) electrically heated plywood shed, built by the French Polar Institute, for use during this particular campaign. Ny FID-Sund was located 300m east of Ny-Ålesund, approximately 100m from the seashore and at 8m.a.s.l.

The Italian station

The Italian station (the Italian Arctic station Base Arctica CNR Dirigible Italia) is located within the Ny-Ålesund settlement at 12m.a.s.l. Samples were collected approximately 100m south of the Italian station to prevent influences of local pollution. In the following discussion Ny FID-Sund and the Italian station are referred to as sea level stations.

Description of methods

The following atmospheric mercury species were measured during the campaign; a) gaseous elemental mercury (GEM), b) reactive gaseous mercury (RGM) and c) mercury associated with particles (Hg-P). Various sampling protocols were applied for sample collection but all groups determined the final mercury concentration based on atomic fluorescence detection of Hg^0 with a TEKRAN 2537A. A sampling schedule with fixed time intervals was applied in order to obtain harmonized sampling. All times are reported in UTC (Coordinated Universal Time). Table 1 summarizes the sampling and analytical setup for the measurements carried out by the participating groups.

GEM

Measurement of GEM was carried out by all of the participating groups. All groups used Tekran gas-phase mercury vapor analyzers (Model 2537A, Tekran Inc) for sampling and quantification of GEM. This technique is based on collection of ambient mercury on gold traps, followed by thermal desorption and final detection as Hg^0 by atomic fluorescence spectrometry ($\lambda=253.7\text{nm}$). RGM was removed from the sample gas stream either by means of a KCl coated denuder or of a sodalime trap. Particle bound mercury was removed on a $0.45\mu\text{m}$ particulate filter, except for group 3 where a custom made inlet was employed. This inlet is commonly used for total atmospheric mercury measurements as described in Steffen et al., 2002. However, for the comparison of GEM concentrations,

only the ambient (unheated) results were used. The inlet is made of a quartz tube 160mm long with a 19mm i.d. The top of the tube is covered by a mushroom shaped piece of quartz (59mm diameter – 32mm high) to avoid snow and rain falling directly into the inlet. All groups measured GEM continuously with a time resolution of 5 minutes and a sampling flow rate varying between 1.0 and 1.5lpm. A detailed summary of the sampling and analytical setups is given in table 1. All analyzers were auto-calibrated daily using the internal calibration source, except group 3 where less frequent auto-calibrations were performed.

RGM

Four groups measured RGM. All applied methods used the same general principle for collection and quantification of RGM as described by Landis et al. (2002). RGM was collected on KCl coated annular denuder tubes followed by thermal reduction of RGM and quantification as Hg^0 . Even though the sampling and quantification principles were the same there were differences in the sampling setup for the different groups. The sampling setups for the different groups are shown in figure 1. A detailed summary of these sampling and analytical setups is given in table 1. The automated Tekran 1130 system collected RGM on two hour intervals and then analyzed for one hour resulting in a total sampling resolution of three hours. The groups collecting RGM manually followed this automated sampling scheme (a few exceptions to this protocol were made due to complicated logistics and a lack of human resources). Parallel sampling of manually collected RGM was used.

Hg-P

Three groups collected and measured Hg-P. The applied methods are all based on the same general principle for collection and quantification of Hg-P, but there were some notable differences in the sampling setups. Air was drawn through filters of varying design, followed by thermal decomposition of the Hg-P and finally quantification as Hg^0 . A detailed summary of the sampling and analytical setup is given in table 1. The sampling time resolution for Hg-P was the same as RGM.

Quality control

The trueness of the Hg^0 measurements was assured by manual injections of a known amount of gaseous Hg^0 into the analyser at the beginning and at the end of the campaign.

All the injections were performed by one person to minimize errors between those performing injections. In addition, parallel sampling using a “transportable” TEKTRAN 2537A was conducted at the three measurement sites. While a TEKTRAN 2537A was stationed throughout the campaign at each site location another dedicated instrument was transported from site to site for parallel sampling. Each comparison was done for more than 10 hours during typical background conditions. Further, round robin test procedures were applied to estimate the errors during this intercomparison. Data from each group was provided and evaluated according to the statistics associated with round robin type tests. Finally, method detection limits (MDLs) were calculated for each analytical method and each group. For GEM and automated speciation measurements MDL was calculated as $t \cdot SD$ ($t=1.650$, $P=95\%$, SD =standard deviation of all concentration values of either GEM, RGM or Hg-P) during nonAMDE (US-EPA 40 CFR). For manually measured RGM and Hg-P MDL was calculated as $3 \cdot SD$ (SD =standard deviation of field blanks. Field blanks were performed according to Landis et al., 2002). The individual MDLs are given in table 2.

Results and discussion

Five depletion events were recorded by each group and they are referred to as AMDE1, AMDE2a, AMDE2b, AMDE3 and AMDE4 (figure 2a). An AMDE is considered to occur if the concentration of GEM decreases below 1.0ng/m^3 . An AMDE begins when the concentration of GEM decreases and is considered to end when concentrations of GEM return to background concentration levels. The exact start and end times of the AMDEs recorded during this campaign are shown in table 2.

Gaseous elemental mercury

GEM concentrations were measured in the range of less than MDL to a maximum of 2.2ng/m^3 throughout the campaign period. The MDLs for GEM, measured during background conditions, were similar for the various groups with an average of 0.17ng/m^3 . Results from the parallel sampling to verify the trueness of the GEM data at the three different measurement sites revealed no significant differences in the mean GEM concentration, based on the average value of minimum 10 hours sampling.

The reproducibility between the five groups measuring GEM at the three sites was assessed by the statistics associated with round robin test procedures (laboratory comparisons, e.g. DIN 38402-45). To apply this type of test, four days without AMDEs were selected based on meteorological conditions to ensure homogeneous air masses. The performance of GEM-measurements of the different groups for the chosen dates (April 17th, 24th, 26th and 30th) is presented in figure 3. The mean GEM concentration for each group and each location were used for the calculations. The so-called z-score ($= (X_m - X_e) / s$) shows the harmonized parameter z, which is calculated from the difference between the measured value (X_m) and the best available estimate (X_e), divided by the standard deviation(s) (Uhlig & Lischer, 1998). The median concentration ($= 1.58 \text{ ng/m}^3$) of the complete dataset from all four groups during the four days of non AMDEs was used as a robust approximation for the best available estimate. The relative reproducibility standard deviation was set to 10%. Results showed that GEM concentrations were reproducible during background conditions. Only group 3 exceeded the quality limit of $z=2$ (the probability of the absolute value of z not exceeding the value 2 is 95%) during the first two days. The higher GEM values observed by group 3, relative to the average during the first 2 days, was firstly thought to be a result of the lack of sodalime trap or denuder in front of their sampling line resulting in some addition of RGM to the measured concentrations of GEM. However, the Tekran instrument that was moved from site to site had no sodalime trap nor denuder in front of the sampling line and there were no significant differences measured between this Tekran instrument and the rest of the instruments that participated in the intercomparison. Considering this, the deviation from the average of this group is more likely due to conditioning of this particular sample line or the sample inlet since the performance of GEM measurements of group no. 3 advanced in the course of the campaign. The resulting statistics associated with the applied round robin test procedure indicate that this is an appropriate tool to quantify the reproducibility of measured atmospheric concentration data like GEM, obtained by different groups during the field intercomparison.

The following discussion focuses on the performance of the sampling and analysis methods during AMDEs.

Oxidized mercury species

During background conditions (no AMDE) the measured concentration of RGM and Hg-P were near MDL of the applied methods. The mean of the calculated MDL for all groups during the campaign is 16pg/m^3 for RGM and 7pg/m^3 for Hg-P (assuming a sample volume of 1200L). Due to generally high variances close to the MDL for both RGM and Hg-P measurements, a comparison for these AMDE periods is not valid and will not be discussed in this paper. Further, due to high variability between replicates for the two groups manually measuring RGM and Hg-P the results from both replicates are reported rather than the mean value.

Even during AMDEs, when the concentrations of RGM and Hg-P were significantly higher than that of background concentrations (at times above 20-fold), we experienced difficulties obtaining comparable results. The comparison for Hg species concentration at different measurement spots collected with different techniques is more challenging because of their strong ability to be deposited and influenced by small changes in meteorological conditions. At times, the variance was more than 100% between different groups, methods and replicates. The authors concerns are not the differences between the sites which probably can be explained by elevation, local meteorology and topography but the differences between sampling methods at the same site as well as replicates within each method. Therefore, in the following discussion, the sites at sea level and Zeppelin are treated separately to eliminate the possible errors due to site location.

Interpretation of RGM during the different AMDEs

In general, the correlation between the automated speciation units located at Zeppelin and at Ny FID-Sund was good ($R^2=0.7$), however the concentration values of RGM recorded at Ny FID-Sund were higher than those recorded at Zeppelin. This could be due to the different characteristics of the sites such as elevation, topography and local meteorology or simply a sampling artifact. In addition, both automated speciation units reveal in general higher values of RGM than the manual systems, which are in accordance with the authors' observations at other arctic locations (Steffen, personal communication, 2004). The manual system located at Zeppelin recorded, in most cases, yielded higher values of RGM than the manual system at the Italian station. Unfortunately, data is only available for two AMDEs for which these systems can be compared and thus conclusions will not

be drawn from these limited data. Both manual systems show a higher variability than the automated speciation systems. In most of the samples measured by group 3, replicate 1 shows systematically higher concentrations of RGM than replicate 2. A summary of RGM results during the AMDEs is given in table 2. While this bias between the 2 replicates was found, the authors feel it is important to include both sets of data to demonstrate the challenges of replicate sampling and analysis for this type of RGM measurements.

For AMDE1 groups 1 and 3 reported data from sea level. All concentration values reported were below the MDL. Low concentration values of both RGM and Hg-P are explained by the fact that AMDE1 is a result of long range transport of already depleted air masses (Gauchard et al, 2005).

For AMDE2a groups 1, 3 and 5 reported data. Higher concentrations of RGM were observed (max RGM=80pg/m³) during AMDE2a compared to AMDE1. Replicate 1 from group 3 show comparable results with group 1. As discussed earlier, the agreement between the replicates from group 3 was poor. The automated speciation unit at Ny FID-Sund (group 1) shows higher values than the one at Zeppelin (about 60% higher on average).

For AMDE2b all groups reported data and concentrations of RGM increased further as compared to AMDE2a (max RGM=240ng/m³). The RGM patterns observed by the automated unit at Ny-FID-Sund and the manual system at the Italian station showed similar behavior with a correlation coefficient between the two sites of R²=0.5. However, the datasets are off-set from each other by a factor of 3. The automated speciation unit at Zeppelin recorded lower RGM values (max 88pg/m³) than at Ny FID-Sund. High variances (SD=60pg/m³) were reported using the manual system at Zeppelin and the agreement between the replicates were poor.

All groups reported data for AMDE3. Comparable concentration values of RGM were achieved with an overall precision of 30% (except for group 3, replicate 2). The precision between parallels measured at Zeppelin by group 2 was, in general, good (overall precision within 15%). The variability between parallels measured at the Italian station by group 3 was high, due to replicate 2. Replicate 1 showed comparable values to the rest of the groups, thus it is suspected that there was a small amount of contamination in replicate 2. This again, shows the challenge of this type of replicate sampling.

For AMDE4 groups 1, 2 and 5 reported data. The measured RGM concentrations during this final depletion event show the highest correlation ($R^2=0.93$) between the reported data. The agreement between the sites was relatively good, with a variability of 30%. The speciation unit at Ny FID-Sund again maintained higher concentration values than those reported at Zeppelin. The group measuring RGM at Zeppelin using a manual system reported only one replicate and this showed slightly higher results compared to the automated system.

Even though the mean GEM concentrations reveals no significant difference between sea level and the Zeppelin station (Berg et al., 2003b, Sommar et al., 2005, Temme et al., 2004) we cannot, with our current understanding, presume the same behavior for the RGM concentrations measured at the same sites. The authors concerns are not the differences between the sites which probably can be explained by elevation, local meteorology and topography but the differences between sampling methods at the same site as well as replicates within each method.

Of the two groups measuring manual RGM, group 3 primarily followed the guidelines set by Landis et al. (2002) whereas group 2 made several adjustments, including a reduced sampling flow and shorter denuder length. Both groups used impactors designed to have a cut off at 2.5 μm when maintaining a sample flow of 10lpm as sample inlet. However, while sampling at a flow rate of 5lpm, as group 2 did, the theoretical cut off for the impactor then becomes 3.5 μm (Seinfeld and Pandis, 1996). The differences between the replicate samples might be due to coarse particles entering the system and thus adsorbed to the denuder walls. However, taking into account the low number of large particles (particles $>2.5\mu\text{m}$) in the Arctic in general (Heintzenberg, 1980) and especially during the campaign period (Gauchard et al, 2005) this is not a probable explanation.

The outdoor temperature during the campaign period was highly variable, ranging from ~ 0 to $\sim -25^\circ\text{C}$, which may influence the heating of the sample inlets. It is possible that, if the temperature of the denuder drops below a certain limit (for example 50°C as is recommended by Landis et al., 2002), the heating of the sample inlet may become less efficient, allowing some RGM to stick on the impactor surface as opposed to the KCl coating. This could explain why the automated speciation units, in general, showed higher concentration values of RGM than the manual systems. Thus, the commercially available speciation units support a more reliable sample inlet heating system. AMDEs

are, on the northern hemisphere, so far only observed in costal regions (Douglas et al, 2004). Since there is a large presence of sea salt aerosols in these areas, this salt may affect the inlets of the sampling systems. This sea salt may stick to the walls of the acceleration jet and act as a denuder. This effect, in addition to the insufficient heating of the sample inlet, is a possible contributor to the differences observed between the automated and manual method for measuring RGM.

Interpretation of Hg-P during the different AMDEs

Similar to RGM, the general trend for Hg-P was increased concentrations of Hg-P as concentrations of GEM decreased (figure 2f-i) during AMDEs. In contrast to RGM, the two applied manual systems showed higher concentration values of Hg-P than the automatic speciation unit during the AMDEs. In general Hg-P measurements performed by group 3 show better precision than RGM by the same group. In two thirds of the samples measured by group 3, replicate 1 show higher concentrations of Hg-P than replicate 2. A summary of the Hg-P results during the events are given in table 2.

For AMDE1, only group 3 reported data. All values were below the MDL, which is explained by the supposition that AMDE1 is a result of long range transport of already depleted air masses (Gauchard et al, 2005).

For AMDE2a groups 3 and 5 reported data and, as the groups were measuring at different elevations, a comparison will not be made for this AMDE. However, a significant deviation in the Hg-P concentration values was observed at the two sites; the manual system at the Italian station reported concentration values a factor of 3 higher than the speciation unit. The Hg-P concentrations reported from the Italian station reveals twice as much Hg-P, both in the average and max value, than those reported from Zeppelin. The precision between replicates measured by group 3 was relatively good (overall precision of 26%).

For AMDE2b, groups 3 and 5 reported data. The Hg-P concentration values were approximately the same as AMDE2a, and again there is a significant difference between the two sites. The manual system at the Italian station recorded higher Hg-P values than the automated speciation unit at the Zeppelin station.

For AMDE3 all groups reported data. During this event the manual methods at Zeppelin and the Italian station report comparable results, even though located at different

elevations. The manual system at Zeppelin show significantly higher concentration values of Hg-P than the automated speciation unit.

For AMDE4 groups 2 and 5, both located at Zeppelin, reported data. However, group 2 reported data from one replicate only. Results from AMDE4 are similar to AMDE3 where the manual system reported higher concentration values when compared with the automated system. Since the number of measurements from this event was limited conclusions based on this event will not be drawn.

The groups measuring RGM and Hg-P using manual methods experienced difficulties producing comparable values within their replicate samples, and we suspect having non-laminar flow through the denuder tubes a possible explanation, even though the Reynolds numbers show that there is laminar flow (Landis et al., 2002). However, a study undertaken by Dommergue (2004, personal communication) found that when samples of RGM were collected manually and not in series with Hg-P samplers the results were more reproducible. The deviation from the mean was within 10% (representing the analytical uncertainty of the method) as well as collection efficiency close to 100%. It seems that when manually measuring RGM and Hg-P in series, the Hg-P sampler influences the collection of RGM and flow through the denuder tube. This hypothesis needs further investigation. As well, for further experiments, sampling through a manifold would be recommended in order to decrease the variations between the replicates due to small variances in the sampled air.

The analytical determination of RGM and Hg-P as Hg⁰ is reproducible and precise (within 10%) which points to sample collection as the source of the non-comparable results. Possible sampling collection artifacts may include insufficient heating of the denuder, particulate filter housing and perhaps, more important, that the acceleration jet may act as a denuder itself, as previously mentioned.

The aim of this study was to compare the sampling and analysis methods for RGM and Hg-P during such times as having high concentration values of both species. This time period is limited to springtime in Polar Regions when there are sufficient concentrations of RGM and Hg-P. Since we do not know the chemical composition of RGM and Hg-P and having no calibration sources for known Hg species, we are limited to how to interpret measurements and behavior of mercury in the atmosphere in the Arctic spring. In addition, the authors are aware of the limitations in using the process study setups for

method comparison as these studies (and species) are dynamic and the fractions collected are prone to deposition (Lindberg and Stratton, 1998) such that the differences between the sites cannot be excluded entirely from interpretation. However, even with these factors considered and the fact that RGM and Hg-P signals during Arctic spring is highly variable we should at least, to some degree, expect comparable results performed by one group, at one site using one measurement method. If we cannot expect replicates, sampled 15cm apart from each other, to be comparable, how can we trust any RGM or Hg-P data reported from various locations around Polar Regions?

Conclusion

A comparative study of atmospheric mercury species was conducted in Ny-Ålesund, Spitsbergen during the spring of 2003. The precision of each individual group (within-laboratory precision) for measurements of GEM concentrations with a TEKRAAN 2537A is consistently good (relative repeatability standard deviation of about 5%). The reproducibility for GEM measurements during typical background conditions without AMDEs was assessed by round robin test procedures and was shown in z-scores for each group. Most of the participating groups met the quality requirements of $z=2$ (probability = 95%) for a given relative reproducibility standard deviation of 10% during the entire campaign. The round robin test procedures appear to be an appropriate tool to investigate reproducibility of GEM in ambient air. Five depletion events were recorded during this campaign. All groups observed increased concentrations of RGM and Hg-P with simultaneous decreases of GEM concentration. The comparison for Hg species concentration at different measurement spots collected with different techniques is more challenging because of their strong ability to be deposited and influenced by small changes in meteorological conditions. Recorded concentrations of RGM and Hg-P differed, as expected, between the sampling sites, but also within replicate samples. The results indicate that the different measurement sites at different altitudes are not necessarily the sole reason for significant variations in the measured mercury species concentrations. Nevertheless, comparison of the manual and automatic methods for detection of RGM and Hg-P concentration showed that the reproducibility must be improved. This finding is exacerbated by the lack of available standards for oxidised

mercury species in the atmosphere as well as a lack of understanding of the exact chemical composition of RGM and Hg-P during AMDEs. With state-of-the-art procedures for atmospheric mercury identification we can only currently differentiate between “high” and “low” concentrations of “fractions” called RGM and Hg-P. Based on our results we cannot quantify the concentrations with sufficient accuracy. Thus, there is an urgent need for identifying the chemical composition of RGM and Hg-P. Further, this cannot be accomplished without standard reference materials and calibration sources for the validation of these methods and comparison of data sets. The Arctic is a harsh environment, which adds to the challenges of replicate sampling. At this point more research is needed to fully understand whether the differences in concentration levels of RGM and Hg-P between sites are due to real differences or accuracies in the methods themselves.

Acknowledgements

The authors want to thank the respective station leaders at the different stations for their hospitality and support; Jens Kube at the Blue House from the Alfred Wegener Institute for Polar and Marine Research, Roberto Sparapani at Dirigibile Italia, Frank Delbart at the French Station (IPEV) and all the staff at the Norwegian Polar Institute. This work has been funded by to the Norwegian Research Council. Special thanks to the whole Ny-Ålesund community for hospitality, friendliness and warmth. Thanks to Matt Landis and Bob Stevens for valuable comments and the AWI for providing radio soundings. Alexandra Steffen and Cathy Banic would like to thank Environment Canada and the Northern Contaminants Program for financial support and John Deary for his superior field expertise. In addition, the authors would like to express their sincere appreciation to the anonymous reviewers who provided insightful comments and helpful suggestions which have substantially improved the final version of this manuscript.

References

- AMAP (Arctic Monitoring and Assessment Programme), 2002, Arctic pollution 2002: Persistent organic pollutants, heavy metals, radioactivity, human health, changing pathways. Oslo, AMAP.
- Berg, T., Bartnicki, J., Munthe, J., Lattila, H., Hrehoruk, J., Mazur, A., 2001. Atmospheric mercury species in the European Arctic: measurements and modeling. *Atmospheric Environment* 35, 2569-2582.
- Berg, T., Sekkesæter, S., Steinnes, E., Valdal, A.K., Wibetoe, G., 2003a. Springtime depletion of mercury in the European Arctic as observed at Svalbard. *Science of the total environment* 304, 43-51
- Berg, T., Sommar, J., Wängberg, I., Gårdfeldt, K., Munthe, J., Schroeder, B., 2003b. Arctic mercury depletion events at two elevations as observed at the Zeppelin Station and Dirigibile Italia, Ny-Ålesund, spring 2002. *Journal de physique IV, les Ulis* 107, 151-154.
- Calvert, J.G., Lindberg, S.E., 2003. A modeling study of the mechanism of the halogen-ozone-mercury homogeneous reactions in the troposphere during the polar spring. *Atmospheric Environment*, 37, 4467-4481.
- DIN 38402-45, 2003. Deutsche Einheitsverfahren zur Wasser-, Abwasser- und Schlammuntersuchung; Teil 45: Ringversuche zur externen Qualitätskontrolle von Laboratorien (A 45).
- Dommergue, A., 2004. Personal communication, unpublished data.
- Douglas, T.A., Sturm, M., 2004. Arctic haze, mercury and the chemical composition of snow across northwestern Alaska. *Atmospheric Environment*, 38, 805-820.
- 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., Wallschläger, D. & Xiao, Z., 1999. International field intercomparison measurements of atmospheric mercury species at Mace Head, Ireland. *Atmospheric Environment* 33, 3063-3073.
- Ebinghaus, R., Kock, H.H., Temme, C., Einax, J.W., Lowe, A.G., Richter, A., Burrows, J.P., Schroeder, W.H., 2002. Antarctic springtime depletion of atmospheric mercury. *Environmental Science and Technology* 36, 1238-1244
- Eneroth, K., Holmen, K., Berg, T., 2005. Springtime depletion of tropospheric ozone, gaseous elemental mercury and volatile organic compounds in the European Arctic, and its relation to atmospheric transport. *Journal of atmospheric chemistry* (in press).
- Ferrari, C.P., Gauchard, P-A., Dommergue, A., Magand, O., Nagorski, S., Temme, C., Bahlmann, E., Ebinghaus, R., Steffen, A., Banic, C., Aspmo, K., Berg, T., Planchon, F., Barbante, C., Boutron, C.F., 2005. Snow to air exchanges in an Arctic seasonal snowpack. *Atmospheric Environment* (this issue).
- Gauchard, P.A., Aspmo, K., Temme, C., Steffen, A., Ferrari, C., Berg, T., Ström, J., Kaleschke, L., Dommergue, A., Bahlmann, E., Magand, O., Planchon, F., Ebinghaus, R., Banic, C., Nagorski, S., Baussand, P., Boutron, C., 2005. Study of the origin of atmospheric mercury depletion events recorded in Ny-Ålesund, Svalbard, spring 2003. *Atmospheric Environment* (this issue).
- Goodsite, M.E., Plane, J.M.C., Skov, H., 2004. A theoretical study of the oxidation of Hg⁰ to HgBr₂ in the troposphere, *Environmental Science and Thechnology*, 38, 1772-1776.

- Heintzenberg, J., 1980. Particle size distribution and optical properties of Arctic haze. *Tellus* 32, 251-260.
- Landis, M., 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.
- Lindberg, S.E., Stratton, W.J., 1998. Atmospheric mercury speciation: Concentrations and behavior of reactive gaseous mercury in ambient air. *Environmental Science and Technology* 32, 49-57.
- 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 & technology* 36, 1245-1256
- Lu, J.Y., Schroeder, W.H., Berg, T., Munthe, J., Schneeberger, D., Schaedlich, F., 1998. A device for sampling and determination of total particulate mercury in ambient air. *Analytical chemistry* 70, 2403-2408.
- Munthe, J., Wängberg, I., Pirrone, N., Iverfeldt, A., Ferrara, R., Ebinghaus, R., Feng, X., Gårdfeldt, K., Keeler, G., Lanzillotta, E., Lindberg, S.E., Lu, J., Mamane, Y., Prestbo, E., Schmolke, S., Schroeder, W.H., Sommar, J., Sprovieri, F., Stevens, R.K., Stratton, W., Tuncel, G., Urba, A., 2001. Intercomparison of methods for sampling and analysis of atmospheric mercury species. *Atmospheric environment* 35, 3007-3017.
- 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., 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., Munthe, J., 1998. Atmospheric mercury – an overview. *Atmospheric Environment* 29, 809-822.
- Schroeder, W.H., Steffen, A., Scott, K., Bender, T., Prestbo, E., Ebinghaus, R., Lu, J.Y., Lindberg, E., 2003. Summary report: First international Arctic atmospheric mercury research workshop. *Atmospheric Environment* 37, 2551-2555.
- Seinfeld, J.H. and Pandis, S.N., 1996. *Atmospheric chemistry and physics*. New York 1998, John Wiley & Sons, Inc, 487.
- Skov, H., Christensen, J.H., Goodsite, M.E., Heidam, N.Z., Jensen, B., Wahlin, P., Geernaert, G., 2004. Fate of elemental mercury in the arctic during atmospheric mercury depletion episodes and the load of atmospheric mercury to the arctic. *Environmental science & technology* 38, 2373-2382
- Slemr, F., Schuster, G., Seiler, W., 1985. Distribution, speciation and budget of atmospheric mercury. *Journal of Atmospheric Chemistry* 3, 407-434.
- Slemr, F., Brunke, E.G., Ebinghaus, R., Temme, C., Munthe, J., Wangberg, I., Schroeder, W., Steffen, A., Berg, T., 2003. Worldwide trend of atmospheric mercury since 1977. *Geophysical research letters* 30, Art. No. 1516
- Solberg, S., Schmidbauer, N., Semb, A., Stordal, F., Hov, O., 1996. Boundary-layer ozone depletion as seen in the Norwegian Arctic in Spring. *Journal of atmospheric chemistry* 23, 301-332.
- Sommar, J., Wängberg, I., Berg, T., Gårdfeldt, K., Richter, A., Urba, A., Wittrock, F., Schroeder, W.H., 2005. Circumpolar transport and air-surface exchange of atmospheric

- mercury at Ny-Ålesund (79°N), Svalbard, spring2002. *Atmospheric Chemistry and Physics Discussions* 4, 1727-1771.
- Steffen, A., Schroeder, W., Bottenheim, J., Narayan, 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.
- Steffen, A., Schroeder, W., MacDonald, R., Konoplev, A., 2004. On-going atmospheric mercury measurements in the high Arctic in Canada and Russia. *Materials and geo-environment* 51 (3), 1786-1790.
- Tekran Inc., Model 2537A: Principles of operation, Toronto, 1998.
- Temme, C., Aspö, K., Bahlmann, E., Banic, C., Berg, T., Dommergue, A., Ebinghaus, R., Ferrari, C., Gauchard, P-A., Magand, O., Pirrone, N., Planchon, F., Sprovieri, F., Steffen, A., 2004. Repeatability and reproducibility of data from different groups and locations in ny-ålesund during the hg-campaign 2003. *Materials and geo-environment* 51 (3), 2042-2045.
- Uhlig, S., Lischer, P., 1998. Statistically-based performance characteristics in laboratory performance studies. *Analyst* 123, 167-172.
- Wängberg, I., Munthe, J., Pirrone, N., Iverfeldt, A., Bahlman, E., Costa, P., Ebinghaus, R., Feng, X., Ferrara, R., Gårdfeldt, K., Kock, H., Lanzillotta, E., Mamane, Y., Mas, F., Melamed, E., Osnat, Y., Prestbo, E., Sommar, J., Schmolke, S., Spain, G., Sprovieri, F., Tuncel, G., 2001. Atmospheric mercury distribution in Northern Europe and in the Mediterranean region. *Atmospheric environment* 35, 3019-3025.
- Wängberg, I., Edner, H., Ferrara, R., Lanzillotta, E., Munthe, J., Sommar, J., Sjöholm, M., Svanberg, S., Weibring, P., 2003. Atmospheric mercury near a chlor-alkali plant in Sweden. *Science of the total environment* 304, 29-41.

Figure and table captions

Figure 1: The experimental setups for a) group 1 (collecting only RGM), b) group 2, c) group 3 and d) group 5.

Figure 2: Time series of GEM, RGM and Hg-P during the campaign period. a) GEM concentration values measured at Zeppelin, b) RGM concentrations values measured by group 1, c) RGM concentration values measured by group 2, d) RGM concentration values measured by group 3, e) RGM concentration values measured by group 5, f) GEM concentration values measured at Zeppelin, g) Hg-P concentration values measured by group 2, h) Hg-P concentration values measured by group 3 and i) Hg-P concentration values measured by group 5.

Figure 3: Z-scores for GEM concentration measurements of five participating groups at four different days (chronological) without AMDEs (mean concentrations were used). The relative reproducibility standard deviation was set to 10% and the quality limit for the z-score was set to a value of 2 (probability = 95%).

Table 1: Detailed comparison of the sampling and analytical setup for GEM, RGM and Hg-P measurements.

Table 2: A summary of the recorded RGM and Hg-P values (pg/m^3) measured by the participating groups through the five different depletion events. (SD: standard deviation/variation of the measured concentration values during a particular AMDE, MDL: methods detection limit for a particular group assuming a sample volume of 1200L, n/a: Data not reported). Average for the manual samples is weighted averages, due to variable sampling times. All values reported are integrated over the whole AMDE.

Figures and pictures

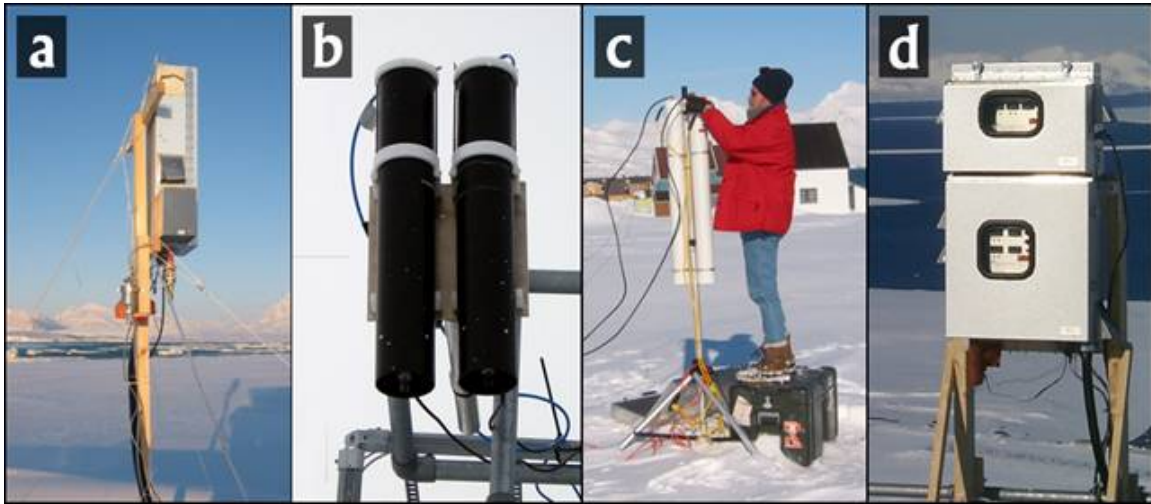


Figure 1

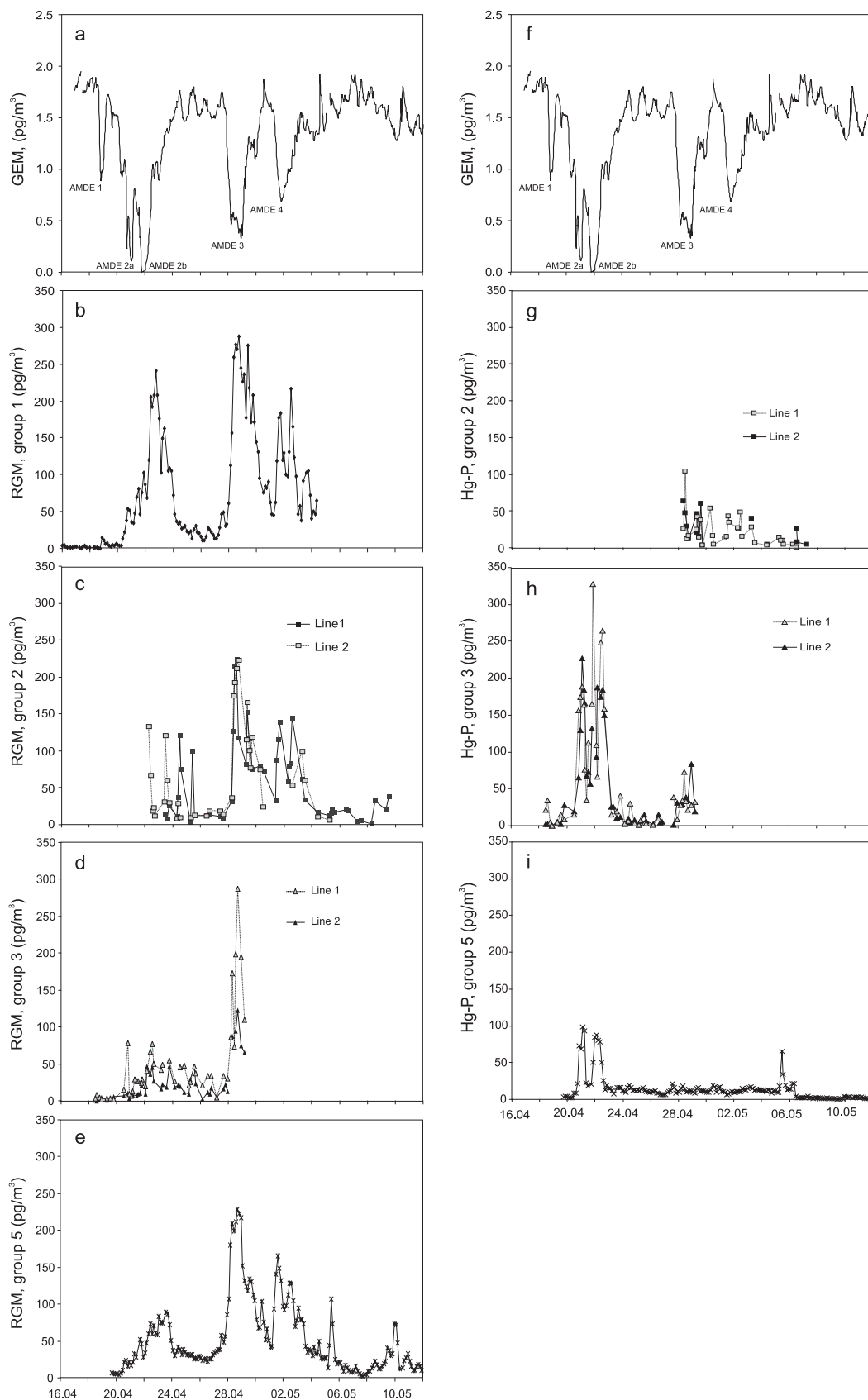


Figure 2

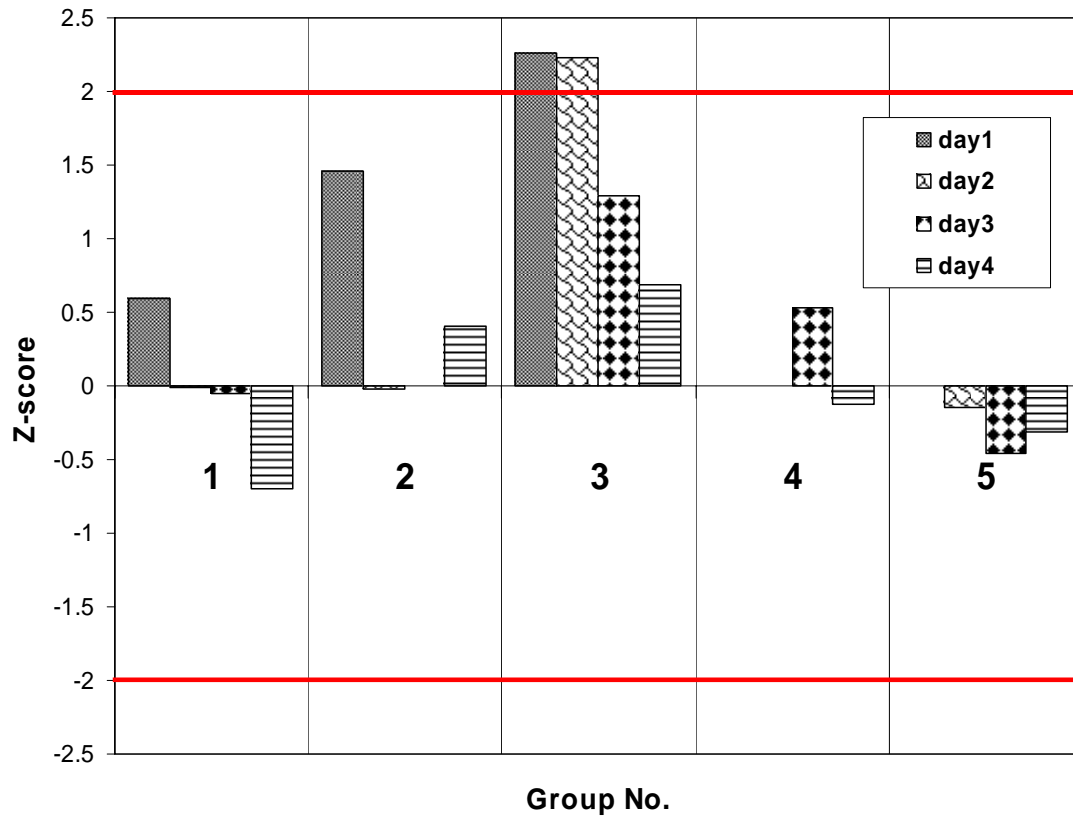


Figure 3

List of tables
Table 1: Detailed comparison of the sampling and analytical setup for GEM, RGM and Hg-P measurements.

| | | Group number | 1 | 2 | 3 | 4 | 5 |
|--|--------------|---|-------------------------------|-----------------------------------|--------------------------------------|-------------------------------|-------------------------------|
| | | Location | Ny FID-Sund | Zeppelin | Italian station | Italian station | Zeppelin |
| | | Sample collection elevation (m.a.s.l.) | 8 | 474 | 12 | 12 | 474 |
| GEM | | Instrument (automated) | Tekran 2537A | Tekran 2537A | Tekran 2537A | Tekran 2537A | Tekran 2537A |
| | | Sample collection time (min) | 5 | 5 | 5 | 5 | 5 |
| | | Sampling flow (lpm) | 1.3 | 1.5 | 1.5 | 1.25 | 1.0 |
| | | Sample inlet elevation (m) | 1 | 4 | 2 | 1 | 8 |
| | | Sample inlet | 2.5 μ m particle impactor | 0.45 μ m particle filter | Mushrom type, no cut off | 2.5 μ m particle impactor | 2.5 μ m particle impactor |
| General | RGM/ Hg-P | Sample inlet elevation (m) | 1 | 5 | 1 | n/a | 8 |
| | | Sample collection flow (lpm) | 8.5 | 5 | 10 | n/a | 10 |
| | | Sample collection temperature ($^{\circ}$ C) | 50 | 30-40 | 50-60 | n/a | 50 |
| | | Sample collection time (hours) | 2 | 1 -18 | 1 – 12 | n/a | 2 |
| Sample collection | RGM | Sampling system | Tekran 1130, prototype | Manual, custom made | Manual, URG type | n/a | Tekran 1130 |
| | | Denuder length:length of active surface area (mm) | 514:254 | 370:200 | 508:254 | n/a | 514:254 |
| | Hg-P | Sampling system | n/a | Manual, mini-traps | Manual, URG type | n/a | Tekran 1135 |
| | | Filter type | n/a | Quartz filter w/Ni screen backing | Quartz filter w/ quartz frit backing | n/a | Quartz frit |
| Analytical | Both | Quantification system | Tekran 2537A | Tekran 2537A | Tekran 2537A | n/a | Tekran 2537A |
| | RGM | Desorption system | 1130, prototype | Lindberg furnace | Lindberg furnace | n/a | 1130 |
| | | Desorption temperature ($^{\circ}$ C) | 500 | 500 | 500 | n/a | 500 |
| | Hg-P | Desorption system | n/a | Custom made pyrolyzer | Lindberg furnace | n/a | 1135 |
| Desorption temperature ($^{\circ}$ C) | | n/a | 900 | 800 | n/a | 900 | |

Table 2: A summary of the recorded RGM values (pg/m^3) measured by the participating groups through the five different depletion events. (SD: standard deviation of the measured concentration values during a particular AMDE, MDL: methods detection limit for a particular group assuming a sample volume of 1200L, n/a: Data not reported). Average for the manual samples is weighted averages, because of variable sampling times.

| | Location | Group # | Line # | Average \pm SD, pg/m^3 | | MDL, pg/m^3 | | Number of measurements | |
|--------|-----------------|--------------|-------------|--|--------------|-----------------------------|------|------------------------|------|
| | | | | RGM | Hg-P | RGM | Hg-P | RGM | Hg-P |
| AMDE1 | Ny FID-Sund | 1 | - | <MDL | n/a | 16 | - | 7 | n/a |
| | Italian station | 3 | 1 | <MDL | <MDL | 4 | 7 | 3 | 3 |
| | | 3 | 2 | <MDL | <MDL | 4 | 7 | 3 | 3 |
| | Zeppelin | 2 | 1 | n/a | n/a | - | - | n/a | n/a |
| | | 2 | 2 | n/a | n/a | - | - | n/a | n/a |
| 5 | - | n/a | n/a | - | - | n/a | n/a | | |
| AMDE2a | Ny FID-Sund | 1 | - | 44 \pm 9 | n/a | 16 | - | 5 | n/a |
| | Italian station | 3 | 1 | 34 \pm 30 | 150 \pm 44 | 4 | 7 | 5 | 5 |
| | | 3 | 2 | 8 \pm 3 | 140 \pm 61 | 4 | 7 | 4 | 5 |
| | Zeppelin | 2 | 1 | n/a | n/a | - | - | n/a | n/a |
| | | 2 | 2 | n/a | n/a | - | - | n/a | n/a |
| 5 | - | <MDL | 63 \pm 34 | 25 | 7 | 6 | 6 | | |
| AMDE2b | Ny FID-Sund | 1 | - | 134 \pm 67 | n/a | 16 | - | 14 | n/a |
| | Italian station | 3 | 1 | 41 \pm 20 | 160 \pm 97 | 4 | 7 | 9 | 9 |
| | | 3 | 2 | 23 \pm 16 | 130 \pm 53 | 4 | 7 | 9 | 9 |
| | Zeppelin | 2 | 1 | 62 \pm 82 | n/a | 2 | - | 7 | n/a |
| | | 2 | 2 | 80 \pm 51 | n/a | 2 | - | 5 | n/a |
| 5 | - | 51 \pm 15 | 45 \pm 30 | 25 | 7 | 12 | 12 | | |
| AMDE3 | Ny FID-Sund | 1 | - | 200 \pm 83 | n/a | 16 | - | 14 | n/a |
| | Italian station | 3 | 1 | 140 \pm 84 | 29 \pm 18 | 4 | 7 | 8 | 8 |
| | | 3 | 2 | 69 \pm 39 | 41 \pm 23 | 4 | 7 | 7 | 6 |
| | Zeppelin | 2 | 1 | 93 \pm 64 | 31 \pm 32 | 2 | 4 | 8 | 7 |
| | | 2 | 2 | 110 \pm 63 | 44 \pm 19 | 2 | 4 | 8 | 7 |
| 5 | - | 160 \pm 57 | 12 \pm 3 | 25 | 7 | | 13 | | |
| AMDE4 | Ny FID-Sund | 1 | - | 117 \pm 51 | n/a | 16 | - | 16 | n/a |
| | Italian station | 3 | 1 | n/a | n/a | - | - | n/a | n/a |
| | | 3 | 2 | n/a | n/a | - | - | n/a | n/a |
| | Zeppelin | 2 | 1 | 63 \pm 39 | 28 \pm 13 | 2 | 4 | 8 | 7 |
| | | 2 | 2 | n/a | n/a | 2 | - | n/a | n/a |
| 5 | - | 112 \pm 27 | 11 \pm 2 | 25 | 7 | 13 | 13 | | |

II.3. Comparaison des données obtenues lors de la campagne sur l'océan arctique à bord du RV Polarstern en été 2004

II.3.1. Analyse des séries temporelles de GEM

II.3.1.1. Présentation des données

Lors de la campagne sur l'océan arctique durant l'été 2004, le GEM a été mesuré à l'aide de 3 Tekrans 2537A. Les trois appareils seront nommés selon leur numéro de série c'est-à-dire #008, #085 et #135. Aucun de ces trois appareils n'a fourni des séries de données continues car tous trois étaient également utilisés à d'autres fins. L'analyseur #008 était utilisé en plus de la mesure du GEM pour mesurer les flux d'émission de l'océan vers l'atmosphère, l'analyseur #085 était couplé avec un module 1130 pour mesurer le RGM, l'analyseur #135 était utilisé lorsqu'il ne mesurait pas le GEM pour mesurer le PM et le RGM piégés avec des systèmes manuels. Ceci implique, outre le fait d'avoir des périodes de temps présentant d'importants trous de données dans les séries de GEM (en particulier pour les analyseurs #135 et #008), des paramètres d'ordre technique différents qui limitent les conclusions sur les comparaisons. Ces «paramètres d'ordre technique» sont par exemple la présence de pièges en chaux sodée sur les instruments #135 et #085, une ligne de prélèvement nettement plus longue (~10m) pour l'analyseur #008, et une ligne de prélèvement chauffée et le passage de l'air via un dénudeur pour l'analyseur #085.

La série temporelle de l'analyseur #008 comprend 6463 mesures entre le 19/07/2004 18:15 et le 24/08/2004 18:35 (Coordinated Universal Time, UTC). De ces mesures ont été exclus 78 points considérés comme aberrants. Le critère retenu pour garder un point de la série de données s'appuyait sur des considérations sur les intervalles interquartiles. Le premier quartile Q_1 est défini comme la valeur pour laquelle le quart des données lui est inférieur, le deuxième Q_2 est la médiane, le troisième Q_3 la valeur à laquelle le quart des données est supérieur. Soit en utilisant la fonction de répartition d'une série de données F caractérisant la probabilité d'obtenir une valeur inférieure à une certaine valeur : $Q_1, Q_2, Q_3 / F(Q_1) = 0.25, F(Q_2)=0.5, F(Q_3)=0.75$. Sont alors considérés comme points aberrants les données inférieures à $Q_1 - \alpha.(Q_3-Q_1)$ et supérieures à $Q_3 + \alpha.(Q_3-Q_1)$. Le paramètre α a été pris égal à 2. Pour la série de données #008, $Q_1=1.53 \text{ ng/m}^3, Q_3=1.82 \text{ ng/m}^3$. Ainsi les valeurs gardées sont comprises entre 0.95 ng/m^3 et 2.40 ng/m^3 . Les 78 points enlevés étaient tous

supérieurs à 2.40 ng/m^3 (valeur maximale de 4.50 ng/m^3). La figure II.2 illustre ce travail de correction d'une série de données. La série #008 corrigée de ses données aberrantes (figures II.2 et II.3) est donc constituée de 6385 points variant entre 1.04 et 2.40 ng/m^3 , de moyenne arithmétique 1.69 ng/m^3 et d'écart-type 0.21 ng/m^3 . La médiane Q_2 vaut 1.66 ng/m^3 .

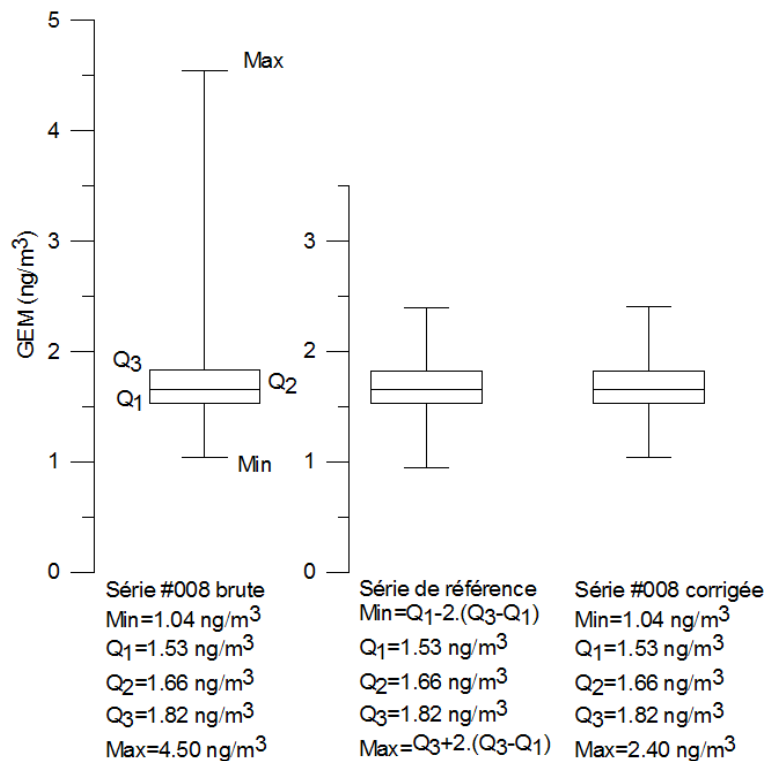


Figure II.2. Diagrammes en « boîtes à moustaches » illustrant l'élimination de données aberrantes à partir de considérations sur les intervalles interquartiles.

La série de l'analyseur #085 a été corrigée de la même manière. A partir de 7116 points entre le 19/07/2004 11:30 et le 24/08/2004 23:20 (UTC), ($Q_2=1.68 \text{ ng/m}^3$, $Q_1=1.54 \text{ ng/m}^3$, $Q_3=1.86 \text{ ng/m}^3$), ont été exclues les données inférieures à $[Q_1 - 2 \cdot (Q_3 - Q_1)] = 0.90 \text{ ng/m}^3$ (2 points) et supérieures à $[Q_3 + 2 \cdot (Q_3 - Q_1)] = 2.50 \text{ ng/m}^3$ (17 points). La série #085 ainsi corrigée (figure II.3) est alors constituée de 7097 points variant entre 1.00 et 2.41 ng/m^3 . La moyenne arithmétique est de 1.70 ng/m^3 et l'écart-type de 0.22 ng/m^3 .

Aucune donnée n'a été exclue des 5932 points de la série temporelle de l'analyseur #135 pris entre le 17/07/2004 11:40 et le 25/08/2004 18:15 (UTC). Les données varient de 1.07 à 2.18 ng/m^3 (figure II.3). La moyenne est de 1.61 et l'écart type 0.18 ng/m^3 . $Q_2= 1.58$, $Q_1= 1.48$ et $Q_3= 1.77 \text{ ng/m}^3$.

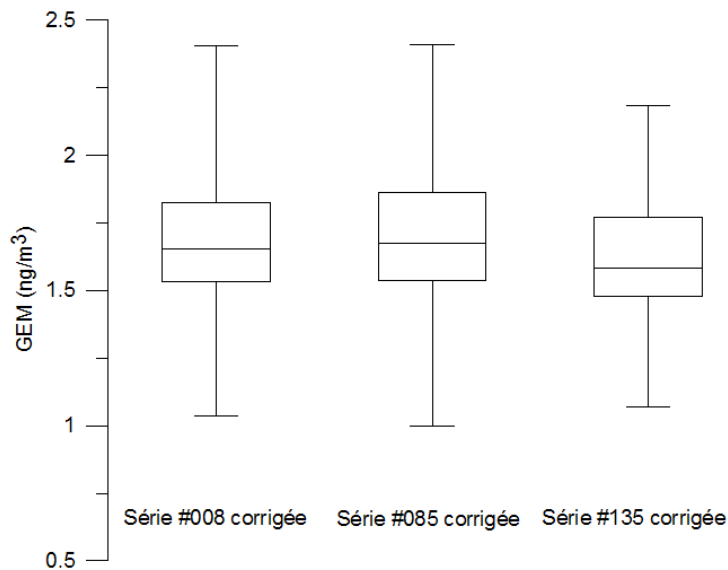


Figure II.3. Diagrammes en « boîtes à moustaches » des séries de données corrigées des analyseurs #008, 085 et 135.

La figure II.4 représente les séries des analyseurs #135, #008 et #085 du 17 juillet au 26 août 2004. Cette figure montre qu'aucun AMDE n'a été observé lors de cette campagne. Il semble à la vue de cette figure très qualitativement que la plupart des données fournies par les trois instruments se recourent relativement bien. C'est ce que nous allons essayer de quantifier dans la suite de ce paragraphe sur des périodes de temps bien précises.

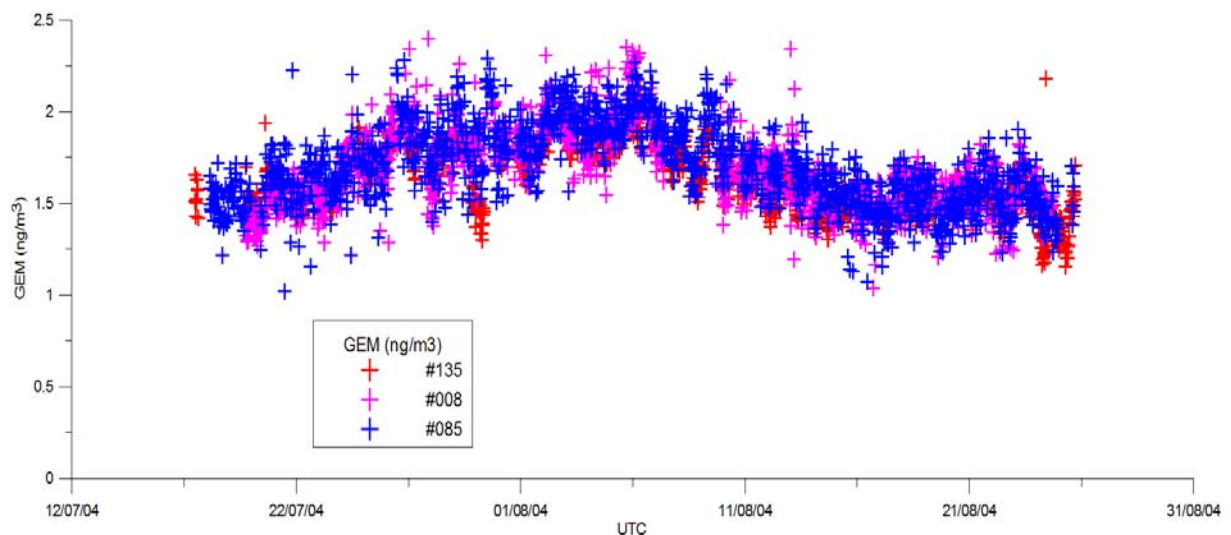


Figure II.4. Représentation des séries temporelles obtenues lors de la campagne à bord du RV Polarstern avec les analyseurs 2537A #135, #008 et #085.

II.3.1.2. Sélection de périodes de temps pour la comparaison des différents instruments

Pour un échantillon donné, dont on effectue l'analyse avec différents instruments, l'écart-type de chaque série d'analyses d'un instrument permet d'estimer la dispersion et donc la répétabilité de chaque instrument ; la comparaison des moyennes arithmétiques et des écarts-types de chaque série permet d'estimer la reproductibilité entre chaque instrument. Afin de comparer nos séries de données, et donc d'étudier la reproductibilité entre nos trois appareils, nous allons faire appel aux grandeurs statistiques que sont les moyennes arithmétiques et les écarts-types. Toutefois la notion de reproductibilité entre instruments n'a de sens que pour un échantillon donné. Dans notre cas les trois appareils échantillonnent sur plus d'un mois des masses d'air d'origines totalement différentes et une comparaison globale, prenant en compte l'ensemble des mesures de notre campagne, n'est pas raisonnable. Il faut isoler de ces séries des périodes durant lesquelles les analyseurs échantillonnent une masse d'air donnée, de concentration en GEM fixe ; il faut donc se placer au mieux dans le cas d'analyses d'un même échantillon par différents instruments.

A partir des séries entières, les données ont été travaillées de manière à faire ressortir quatre périodes durant lesquelles les trois instruments mesurent une masse d'air donnée avec une concentration en GEM fixe (ou peu variable). Afin de déterminer ces périodes nous nous sommes basés sur des considérations prenant en compte les concentrations en GEM, les vitesses et directions relatives du vent, la vitesse du navire et les rétrotrajectoires des masses d'air arrivant au niveau du navire (rétrotrajectoires à 108 heures). Quatre périodes caractéristiques ont alors été sélectionnées à partir de toutes ces considérations, périodes qui serviront pour les comparaisons de données de GEM fournies par les trois analyseurs. La période 1 s'étend du 3 août 16h au 5 août 00h00 (32 heures). Le bateau, qui progresse dans les glaces, a une direction nord-est (cf. figure A.4 en annexe A) et se déplace durant cette période approximativement de (83°N, 5°W) à (84.5°N, 2°E). La masse d'air prélevée vient du nord. La période 2 s'étend du 5/8 (00h05) au 7/8 (9h20). Le bateau, dans les glaces, progresse beaucoup plus lentement avec une direction est / sud-est (il évoluera durant cette période très grossièrement de (84.5°N, 2°E) à (84.5°N, 5°E), cf. figure A.4 en annexe A). La masse d'air échantillonnée provient toujours du nord. La période 3 dure 7 jours (du 14 au 20/8 inclus). Le bateau progresse en eau libre, en se dirigeant vers le sud (de 83°N à 79°N, cf. figure A.4 en annexe A). La masse d'air provient du sud. La période 4 comprend les 21, 22 et 23 août (72 heures). Le navire progresse vers l'est sur un transept à 79°N (de ~2°W à 2°E, cf. figure A.4 en annexe A), en eau libre, et la masse d'air a une origine relativement locale.

Les choix de ces périodes caractéristiques restent toutefois très subjectifs. Afin de confirmer ou tout au moins de consolider nos choix des périodes retenues, un outil commode est la vérification de l'ajustement de nos données lors de ces périodes selon une loi de distribution peu différente d'une loi de distribution normale (ou loi de distribution de Laplace-Gauss souvent abrégée en « gaussienne »). La loi de distribution normale est en effet le modèle mathématique qui représente le mieux la répartition des erreurs dues au hasard, et donc à la variabilité intrinsèque des instruments lors de diverses mesures d'un même échantillon. L'hypothèse que les données gardées lors des périodes sélectionnées correspondent, pour chaque période, à l'échantillonnage d'une même masse d'air caractérisée par une valeur fixe en GEM est donc renforcée si les valeurs autour de leur moyenne s'agencent selon la loi normale, dont l'expression est rappelée ci-dessous (éq. II.1 ; σ représente l'écart-type et μ la moyenne de la distribution).

$$f(x) = \frac{1}{\sigma\sqrt{2\pi}} * \exp\left(-\frac{(x-\mu)^2}{2\sigma^2}\right) \quad (\text{éq. II.1})$$

II.3.1.3. Tests d'ajustement d'une loi de distribution à la loi de distribution normale

Pour vérifier que des mesures suivent une loi de distribution normale, il existe diverses méthodes d'ajustement. Citons par exemple les tests d'ajustement de Kolmogorov ou de Cramer-von Mises, qui sont ceux que nous avons utilisés.

Le test de Kolmogorov est un test d'ajustement à une distribution spécifiée de fonction de répartition $F(x)$. Si $F_n^*(x)$ représente la fonction de répartition empirique des n mesures d'un échantillon (soit $F_n^*(x_i) = i/n$ pour la $i^{\text{ème}}$ donnée si les valeurs sont ordonnées par ordre de valeurs croissantes), on calcule pour chaque valeur x_i la différence $|F_n^*(x_i) - F(x_i)|$ puis on recherche $D_n = \sup |F_n^*(x_i) - F(x_i)|$ avec $i=1..n$. D_n quantifie donc l'écart maximum entre deux fonctions de répartition, l'une empirique, l'autre spécifiée, et rejette l'ajustement à cette loi spécifiée lorsque cet écart est trop important. Les valeurs critiques de D_n (c'est à dire, pour un niveau de confiance donné, la valeur de D_n au dessus de laquelle on ne peut ajuster la distribution de nos valeurs à la distribution spécifiée de fonction de répartition $F(x)$) sont tabulées. En particulier pour le test d'ajustement à une loi normale, en estimant les paramètres μ et σ respectivement par \bar{x} (éq. II.2) et s (éq. II.3), on détermine $D_n = \sup |F_n^*(x_i) - F[(x_i - \bar{x})/s]|$ (écart à la fonction de répartition de la loi normale centrée réduite) et on compare D_n aux

valeurs critiques obtenues par simulation et données dans les livres de statistique (e.g. Pupion et Pupion, 1998).

$$\bar{x} = \frac{1}{n} \sum_{i=1}^n x_i \quad (\text{éq. II.2})$$

$$s = \sqrt{\frac{1}{n-1} \sum_{i=1}^n (x_i - \bar{x})^2} \quad (\text{éq. II.3})$$

La principale limite du test de Kolmogorov est de ne prendre en compte, pour conclure à l'ajustement ou non, que l'écart maximum entre les deux fonctions de répartition et d'occulter le comportement de toutes les autres données x_i .

La statistique de Cramer-von Mises prend elle en compte la variable C_n (éq. II.4), qu'il faut considérer comme un outil non trivial et dont nous n'essayerons pas de donner une interprétation mathématique.

$$C_n = \frac{1}{12n} + \sum_{i=1}^n \left(\frac{2i-1}{2n} - F\left(\frac{x_i - \bar{x}}{s}\right) \right)^2 \quad (\text{éq. II.4})$$

où \bar{x} et s sont les paramètres définis aux équations II.2 et II.3, et où F est la fonction de répartition de la loi normale. Après calcul de C_n , on teste l'ajustement en utilisant là encore les valeurs limites obtenues par simulation (e.g. Pupion et Pupion, 1998). Le test de Cramer-von Mises, bien que moins intuitif, est plus rigoureux que le test de Kolmogorov car il prend en compte toutes les valeurs prises par l'échantillon (à travers la somme sur i variant de 1 à n).

Un exemple d'utilisation de ces tests est détaillé ci-dessous avec la série de données fournies par l'analyseur #135 lors de la période 4 (21, 22 et 23 août). La figure II.5 représente schématiquement la distribution des données de cette série (l'axe des ordonnées est en pourcentage, la largeur des classes a été prise arbitrairement à 0.3 ng/m³).

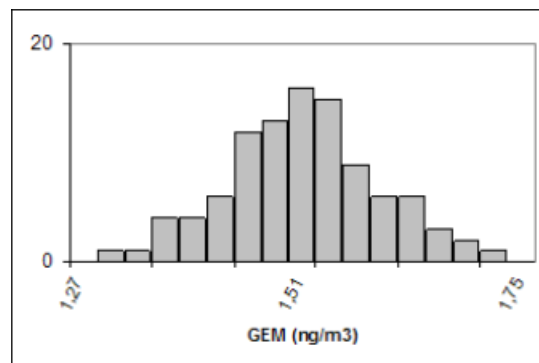


Figure II.5. Distribution de la série de données de l'analyseur #135 des 21, 22 et 23 août 2004.

On constate en premier lieu que la forme de l'histogramme semble compatible avec l'hypothèse d'une loi normale. Pour quantifier cette « forme », on peut calculer les coefficients de symétrie γ_1 (éq. II.5) et d'aplatissement γ_2 (éq. II.6) de la distribution de notre série de données.

$$\gamma_1 = \frac{1}{n.s^3} \sum_{i=1}^n (x_i - \bar{x})^3 \quad (\text{éq. II.5}) \qquad \gamma_2 = \frac{1}{n.s^4} \sum_{i=1}^n (x_i - \bar{x})^4 \quad (\text{éq. II.6})$$

Pour une distribution parfaitement gaussienne, $\gamma_1=0$ et $\gamma_2=3$. Pour la série de données considérée, $\gamma_1=0.04$ et $\gamma_2=2.75$. Ces valeurs confortent l'idée de la possibilité d'ajuster nos données à une loi normale. Toutefois elles ne nous permettent pas de préciser les risques d'erreur. Les calculs des paramètres D_n et C_n aboutissent à $D_n=0.025$ et $C_n=0.051$. Les simulations numériques montrent que la probabilité pour que $D_n' = (\sqrt{n} + \frac{0.85}{\sqrt{n}} - 0.01) * D_n$ ne dépasse pas 0.775 (resp. 0.819, 0.895, 1.035) pour une distribution qui s'ajuste à une loi normale est de 85% (resp. 90%, 95%, 99%), et que la probabilité pour que $C_n' = (1 + \frac{1}{2n}) * C_n$ ne dépasse pas 0.051 (resp. 0.074, 0.091, 0.104, 0.126, 0.179) pour une distribution qui s'ajuste à une loi normale est de 50% (resp. 75%, 85%, 90%, 95%, 99%) (e.g. Saporta, 1990 ; Pupion et Pupion, 1998). Avec $n=515$ points on obtient $D_n'=0.568$ et $C_n'=0.051$. On dit alors qu'on ne peut rejeter l'hypothèse d'un ajustement de nos données à une distribution normale avec un niveau de signification de 50% (niveau de signification maximum tabulé) selon le test de Cramer-von Mises et d'au moins 15% (niveau de signification maximum tabulé) selon le test de Kolmogorov. Les niveaux de signification obtenus ici sont importants. La plupart du temps on se satisfait (et nous nous satisferons ici !) de niveaux de signification de l'ordre de 10%.

II.3.1.4. Résultats des tests d'ajustement

Avant d'être soumises aux tests d'ajustement, les séries des trois analyseurs ont été re-travaillées pour en ôter, lors de chaque période, les valeurs inférieures à $Q_1 - 2.(Q_3-Q_1)$ ou supérieures à $Q_3 + 2.(Q_3-Q_1)$. Les caractéristiques des séries (nombre de points, valeurs minimale, maximale, de Q_1 , Q_2 et Q_3) pour chaque période ainsi que les résultats des tests d'ajustement sont détaillés ci-dessous.

| PERIODE 1 (du 3/8 16h00 au 5/8 00h00) | | | | | | |
|---------------------------------------|--------------|-------------------|------|----------------|----------------|----------------|
| Série | nb de points | Min | Max | Q ₁ | Q ₂ | Q ₃ |
| | | ng/m ³ | | | | |
| #135 | 202 | 1.70 | 1.96 | 1.78 | 1.83 | 1.86 |
| #008 | 214 | 1.53 | 2.23 | 1.78 | 1.85 | 1.96 |
| #085 | 258 | 1.69 | 2.16 | 1.85 | 1.93 | 2.01 |

Tableau II.2. Principales caractéristiques des séries de données des trois instruments pour la période 1.

Pour cette période 1 et pour la série de l'analyseur #135, on ne peut pas rejeter l'hypothèse d'une distribution normale avec un niveau de signification de 25% selon le test de Cramer-von Mises (15% selon le test de Kolmogorov). Pour la série de l'analyseur #085, le niveau de signification diminue à 10% (pour les deux tests), du fait d'un faible coefficient d'aplatissement ($\gamma_2=2.45$). Par contre pour la série de l'analyseur #008 les tests effectués montrent un écart à la loi normale (du à un problème d'asymétrie ; $\gamma_1=0.38$). Ceci est certainement dû à la dispersion beaucoup plus importante pour cette série que pour les deux autres séries (cf. valeurs des extrema et des quartiles, tableau II.2). Etant donné les résultats des tests sur les séries #135 et 085, la validité de la période 1 comme période caractéristique sera tout de même prise en compte.

| PERIODE 2 (du 5/8 00h05 au 7/8 09h20). | | | | | | |
|--|--------------|-------------------|------|----------------|----------------|----------------|
| Série | nb de points | Min | Max | Q ₁ | Q ₂ | Q ₃ |
| | | ng/m ³ | | | | |
| #135 | 410 | 1.69 | 2.03 | 1.82 | 1.87 | 1.92 |
| #008 | 469 | 1.50 | 2.40 | 1.84 | 1.95 | 2.08 |
| #085 | 470 | 1.65 | 2.28 | 1.88 | 1.97 | 2.05 |

Tableau II.3. Principales caractéristiques des séries de données des trois instruments pour la période 2.

Sur cette période 2 plus longue (57h et 15 minutes), on ne peut pas rejeter l'hypothèse d'une distribution normale pour la série de l'analyseur #135 avec un niveau de signification de 15% selon le test de Cramer-von Mises (15% également selon le test de Kolmogorov). Pour les données de l'analyseur #085, le niveau de signification est aussi de 15% selon le test de Cramer-von Mises (et 5% selon le test de Kolmogorov). Par contre pour la série #008 les tests effectués montrent là encore un écart à la loi normale (du encore principalement à un problème d'asymétrie ($\gamma_1=0.33$)). La dispersion beaucoup plus importante pour cette série que

pour les deux autres séries peut là encore être mise en avant pour expliquer l'écart à la loi normale observé pour cette série. Etant donné les résultats des tests sur les séries #135 et 085 la validité de la période 2 comme période caractéristique sera tout de même prise en compte.

| PERIODE 3 (du 14/8 00h05 au 21/8 00h00). | | | | | | |
|--|--------------|-------------------|------|----------------|----------------|----------------|
| Série | nb de points | Min | Max | Q ₁ | Q ₂ | Q ₃ |
| | | ng/m ³ | | | | |
| #135 | 1023 | 1.31 | 1.66 | 1.44 | 1.49 | 1.53 |
| #008 | 1136 | 1.26 | 1.81 | 1.47 | 1.54 | 1.61 |
| #085 | 1354 | 1.22 | 1.81 | 1.44 | 1.51 | 1.59 |

Tableau II.4. Principales caractéristiques des séries de données des trois instruments pour la période 3.

Sur cette troisième période, la plus longue des périodes sélectionnées (7 jours), on ne peut pas rejeter l'hypothèse d'une distribution normale ni pour la série #135 ni pour la série #085 (avec des niveaux de signification de 25% selon le test de Cramer-von Mises et de 15% selon le test de Kolmogorov). Pour les données de l'analyseur #008 le niveau de signification chute à 10% (test de Kolmogorov) et 5% (test de Cramer-von Mises), avec des coefficients d'asymétrie et d'aplatissement corrects (resp. 0.14 et 2.75). Ces résultats confortent le fait d'avoir isolé cette période comme période caractéristique.

| PERIODE 4 (du 21/8 00h05 au 24/8 00h00). | | | | | | |
|--|--------------|-------------------|------|----------------|----------------|----------------|
| Série | nb de points | Min | Max | Q ₁ | Q ₂ | Q ₃ |
| | | ng/m ³ | | | | |
| #135 | 515 | 1.31 | 1.71 | 1.45 | 1.51 | 1.56 |
| #008 | 602 | 1.24 | 1.88 | 1.49 | 1.57 | 1.66 |
| #085 | 585 | 1.23 | 1.86 | 1.47 | 1.55 | 1.63 |

Tableau II.5. Principales caractéristiques des séries de données des trois instruments pour la période 4.

Pour cette 4^{ème} période sélectionnée, la série #135 suit une loi normale à un niveau de signification maximum (50% pour le test de Cramer-von Mises, 15% pour le test de Kolmogorov). Le niveau de signification pour la série #085 est aussi maximum (15%) selon le test de Kolmogorov et est de 25% pour le test de Cramer-von Mises. Enfin, pour la série #008, on observe également des ajustements avec la loi normale avec de bons niveaux de

signification (10% selon le test de Cramer-von Mises et 15% selon celui de Kolmogorov). Là encore ces résultats confortent le fait d'avoir isolé cette période comme période caractéristique.

II.3.1.5. Comparaison des écart-types et des moyennes sur les différentes périodes

Sur ces quatre périodes ainsi définies, le but était de comparer les mesures obtenues par les différents instruments. Ces comparaisons peuvent s'effectuer en considérant pour chaque série de données la moyenne arithmétique \bar{x} et l'écart-type s . Le tableau suivant (tableau II.6) récapitule ces grandeurs pour les quatre périodes et les trois instruments.

| PERIODE 1. | | | PERIODE 2. | | |
|------------|--------------------------------|------------------------|------------|--------------------------------|------------------------|
| Série | \bar{x} (ng/m ³) | s (ng/m ³) | Série | \bar{x} (ng/m ³) | s (ng/m ³) |
| #135 | 1.82 | 0.06 | #135 | 1.87 | 0.07 |
| #008 | 1.87 | 0.15 | #008 | 1.97 | 0.18 |
| #085 | 1.93 | 0.10 | #085 | 1.97 | 0.12 |
| PERIODE 3. | | | PERIODE 4. | | |
| Série | \bar{x} (ng/m ³) | s (ng/m ³) | Série | \bar{x} (ng/m ³) | s (ng/m ³) |
| #135 | 1.48 | 0.07 | #135 | 1.51 | 0.08 |
| #008 | 1.54 | 0.10 | #008 | 1.57 | 0.12 |
| #085 | 1.51 | 0.11 | #085 | 1.55 | 0.11 |

Tableau II.6. Moyennes arithmétiques et écart-types des différentes séries de données pour chaque période caractéristique.

Pour pouvoir comparer les moyennes d'un point de vue statistique, le test de Student est généralement plébiscité. Toutefois, ce test suppose des distributions gaussiennes ainsi que l'égalité des écart-types (dès que le nombre de mesures est suffisant, typiquement >100). Or comme le montrent les résultats du tableau II.6, cette seconde condition n'est jamais vérifiée. Malgré cela, il est possible de comparer les moyennes du fait du nombre importants d'observations (Saporta, 1990) en introduisant l'écart-type global s_p (éq. II.7).

$$s_p = \sqrt{\frac{(n_1 - 1)s_1^2 + (n_2 - 1)s_2^2}{n_1 + n_2 - 2}} \quad (\text{éq. II.7})$$

On calcule ensuite le paramètre de Student t (éq. II.8) qu'il faut comparer à une valeur tabulée pour le nombre de mesures disponibles et le niveau de confiance choisi.

$$t = \frac{|\bar{x}_1 - \bar{x}_2|}{s_p} \sqrt{\frac{n_1 n_2}{n_1 + n_2}} \quad (\text{éq. II.8})$$

Avec un niveau de confiance maximum (99.9%) et le nombre d'observations dont on dispose (à chaque fois supérieur à 100) la valeur tabulée du paramètre de Student est égale à 3.3. Si la valeur de t calculée est supérieure à 3.3 alors les moyennes sont considérées comme statistiquement différentes. Avec ce test on trouve que pour les périodes 1 et 3 les moyennes sont toutes statistiquement différentes, alors que pour les périodes 2 et 4 la moyenne de la série #135 est différente des moyennes des séries #008 et #085 qui ne sont par contre elles pas significativement différentes. De plus pour la période 3, du fait du grand nombre de mesures sur un intervalle de temps important à l'intérieur duquel il existe des trous dans les séries, il pourrait être préférable d'utiliser uniquement les points pour lesquels des données des deux séries comparées sont disponibles. Dans ce cas les séries #008 et #085 ont des moyennes non significativement différentes (773 mesures pour chaque série, moyennes de 1.54 pour la série #008 et 1.52 pour la série #085, écart-type global s_p de 0.12).

Ces résultats montrent une assez bonne adéquation entre les instruments #008 et #085 malgré les différences techniques. Les données obtenues à partir du #135 semblent par contre rendre compte d'une erreur systématique. L'instrument #135, bien que le plus précis au vu des résultats sur les écarts-types, semble avoir été le moins juste. Si les moyennes ne sont pas toujours statistiquement identiques, la reproductibilité n'est pas mauvaise, même dans le cas de l'analyseur #135, comme on peut le montrer avec le calcul de z (écart à une valeur référence μ en unité écart-type, éq. II.9) présenté dans l'article 1.

$$z = \frac{\bar{x} - \mu}{s} \quad (\text{éq. II.9})$$

Prenons égales à 1.91 ng/m³ et 1.51 ng/m³ les valeurs références lorsque le navire est dans la glace et hors de la glace (moyenne des mesures des trois appareils respectivement du 2 au 7 août inclus et du 14 au 25 août inclus). L'estimation de s peut être faite en calculant pour chaque période le paramètre s'_p (écart-type global de trois séries) défini ci-dessous (éq. II.10) et en faisant la moyenne des 4 valeurs de s'_p obtenues.

$$s'_p = \sqrt{\frac{(n_1 - 1)s_1^2 + (n_2 - 1)s_2^2 + (n_3 - 1)s_3^2}{n_1 + n_2 + n_3 - 3}} \quad (\text{éq. II.10})$$

On obtient $s=0.11 \text{ ng/m}^3$. Les valeurs de z sont alors comprises pour les trois instruments sur les quatre périodes entre 0 et 0.82. Elles sont donc toujours en dessous de la valeur critique $z=2$ du niveau de confiance 96%. Le fait qu'on puisse considérer que la reproductibilité est bonne même si les moyennes sont parfois significativement différentes est en fait à rapprocher avec la précision que l'on peut donner sur les valeurs de GEM. En considérant la valeur du paramètre $s=0.11 \text{ ng/m}^3$, et en travaillant à un intervalle de confiance de 96%, la précision sur les mesures peut être estimée par $2*s'_p$, soit $\sim 0.2 \text{ ng/m}^3$. L'écriture d'un résultat sur une valeur de GEM du type 1.51 ng/m^3 est alors incorrecte puisqu'il existe déjà une incertitude sur le premier chiffre après la virgule. Ainsi la donnée devrait être écrite 1.5 ng/m^3 . On trouvera dans la suite de ce manuscrit les valeurs de GEM données avec un chiffre après la virgule, rendant ainsi compte de la précision de 0.2 ng/m^3 sur les mesures atmosphériques.

II.3.2. Analyse des données de RGM

Les mesures de RGM effectuées lors de la campagne à bord du RV Polarstern avec l'analyseur #085 couplé au module 1130 contiennent 272 valeurs toutes comprises en dessous de 7 pg/m^3 . Les mesures de RGM effectuées avec l'analyseur #135 couplé à un système manuel contiennent 74 données, toutes inférieures à 10 pg/m^3 . La limite de détection pour le RGM a été évaluée dans l'article 1 à $\text{MDL}=19 \text{ pg/m}^3$ pour un échantillon de 1.2 m^3 (soit en détection absolue pour s'affranchir du volume $\text{MDL}_{\text{RGM}}=23 \text{ pg}$). Toutes les valeurs mesurées lors de la campagne à bord du RV Polarstern sont proches voire en dessous de cette limite de détection de 23 pg et il n'est pas possible de leur accorder un niveau de confiance suffisant. On voit sur cet exemple les grandes incertitudes et la modeste précision des mesures de RGM. Hors événements spéciaux tels certains AMDEs, les techniques d'échantillonnage et de mesure du RGM ne sont pas encore suffisamment fiables pour accéder au « niveau de fond ».

Notons que parallèlement aux mesures de RGM, le PM fut mesuré manuellement. Les 74 valeurs ne dépassent pas 7 pg/m^3 . Toutes les valeurs sont donc en dessous d'une limite de détection que nous estimons (cf. article 1) à $\text{MDL}_{\text{PM}}=18 \text{ pg}$ en détection absolue. Là encore on voit les limites qu'ont aujourd'hui les appareils développés pour accéder aux concentrations de PM hors AMDE.

II.4. Utilisation des données pour des interprétations géochimiques

Les comparaisons des données de GEM, RGM et PM obtenues lors des campagnes de terrain à Ny-Ålesund, Svalbard, au printemps 2003 et sur l'océan arctique à bord du RV Polarstern en été 2004 nous ont permis d'aborder plusieurs notions importantes qui peuvent limiter l'utilisation de ces données pour l'interprétation des phénomènes physico-chimiques étudiés dans ce manuscrit:

- la mesure du GEM à l'aide d'analyseurs 2537A est une technique fiable montrant une reproductibilité correcte. La principale limitation est la précision des valeurs estimée à environ 0.2 ng/m^3 . Toutefois, à des fins géochimiques pour l'étude (en particulier l'apparition ou non !) d'événements tels que les AMDEs, durant lesquels les concentrations en GEM diminuent progressivement d'un niveau de fond $\sim 1.5 \text{ ng/m}^3$ à un minimum souvent sous la limite de détection (MDL $\sim 0.2 \text{ ng/m}^3$) en quelques heures, cette précision nous semble tout à fait acceptable.
- les mesures de RGM et PM aboutissent à des résultats atteignant très rapidement leurs limites en terme de répétabilité et de reproductibilité. Précision et fiabilité sont faibles. L'utilisation de données de RGM et/ou PM pour l'étude d'AMDEs doit être faite en connaissance de cause, en ne différenciant que les niveaux « bas » et « hauts ». Cette approche peu rigoureuse est toutefois d'une forte utilité pour l'interprétation des AMDEs observés durant lesquels on atteint justement ces « niveaux hauts » de plusieurs ordres de grandeur supérieurs aux « niveaux bas » généralement mesurés hors périodes d'AMDEs. Utilisées avec retenue et précaution, les données disponibles sur les concentrations en RGM et PM lors de nos campagnes pourront s'avérer comme un outil efficace.

CHAPITRE III. Approche atmosphérique des AMDEs. Résultats des campagnes de terrain.

Ce chapitre s'inscrit comme la partie charnière du manuscrit dans le sens où la problématique dont il traite a constitué l'essentiel de nos travaux : l'étude des AMDEs d'un point de vue atmosphérique. S'appuyant sur les mesures de GEM, RGM, PM effectuées lors de nos campagnes de terrain, étoffées par des mesures sur les particules atmosphériques, et des considérations essentiellement météorologiques, nous voulions étudier de manière systématique chaque AMDE que nous avons pu observer afin d'éclaircir au maximum certains points, certains processus entrant en jeu lors de ces phénomènes. Ce chapitre se découpe en trois parties : la première s'appuie sur un article publié dans la revue « Science of the Total Environment » (article 2) et soulève la question des phénomènes de transport de masses d'air appauvries en mercure et en ozone. La seconde s'intéresse, en plus de cette notion de transport, à l'influence des surfaces pour la libération d'espèces halogénées actives productrices d'AMDEs ; cette question a donné lieu à un manuscrit soumis à publication auprès de la revue « Atmospheric Environment » (article 3). La dernière partie reprend les questions relatives aux surfaces et s'intéresse de plus près au rôle clef que jouerait la température lors de ces phénomènes.

III.1. AMDEs et transport

III.1.1. Présentation de l'article 2

Lors de notre première campagne en Arctique, à Kuujjuarapik/Whapmagoostui, GEM, RGM et PM ont été mesurés (analyseur 2537A couplé aux modules 1130 et 1135), ainsi que l'ozone (par spectrophotométrie UV) ; ces mesures ont permis l'observation d'un AMDE. Les particules atmosphériques étaient également suivies. Ces particules, mesurées avec un OPC (pour Optical Particle Counter), étaient de diamètres grossièrement compris entre 0.3 et 5.0 μm . Les chutes des concentrations en GEM et O_3 , qui s'accompagnent d'une augmentation

des niveaux en PM, s'accompagnent également d'augmentations des teneurs en particules dans l'atmosphère. Cette constatation ne peut s'expliquer aisément et pourrait être due soit à un lien chimique entre AMDEs et particules, soit être la signature d'un phénomène de transport d'une masse d'air appauvrie en mercure et en ozone (i.e. siège d'une réactivité importante en un autre lieu et dont on caractériserait juste les faibles teneurs au niveau de notre site de mesures). Une fois cette remarque effectuée, nous nous sommes intéressés à déceler et à mettre en lumière ce qui, durant cet événement, pourrait conforter l'hypothèse que l'AMDE observé soit dû à une réactivité locale ou au contraire ne soit que la caractérisation d'une masse d'air appauvrie, et nous arrivons à la conclusion que l'événement observé n'est pas un événement local. Tout ceci est détaillé dans l'article 2 qui suit, intitulé « Atmospheric particle evolution during a nighttime Atmospheric Mercury Depletion Event in sub-Arctic at Kuujjuarapik/Whapmagoostui, Québec, Canada », publié en janvier 2005 dans le volume 336 (1-3) de la revue « Science of the Total Environment ».

III.1.2. Article 2



Available online at www.sciencedirect.com

SCIENCE @ DIRECT®

Science of the Total Environment 336 (2005) 215–224

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

www.elsevier.com/locate/scitotenv

Atmospheric particle evolution during a nighttime atmospheric mercury depletion event in sub-Arctic at Kuujjuarapik/Whapmagoostui, Québec, Canada

Pierre-Alexis Gauchard^a, Christophe P. Ferrari^{a,b,*}, Aurélien Dommergue^a,
Laurier Poissant^c, Martin Pilote^c, Gaëlle Guehenneux^d,
Claude F. Boutron^{a,e}, Patrick Baussand^d

^aLaboratoire de Glaciologie et Géophysique de l'Environnement du CNRS, 54 rue Molière, BP 96, 38402 Saint-Martin d'Hères, France

^bPolytech Grenoble, Université Joseph Fourier (Institut Universitaire de France), 28 avenue Benoît Frachon, BP 53, 38041 Grenoble, France

^cEnvironnement Canada, Service Météorologique du Canada, Processus Atmosphériques des Toxiques, 105 rue McGill,
Montréal, Québec, Canada H2Y 2E7

^dGroupe de Recherche sur l'Environnement et la Chimie Atmosphérique, 39-41 Boulevard Gambetta, 38000 Grenoble, France

^eUFR de Mécanique et de Physique, Université Joseph Fourier (Institut Universitaire de France), BP 68, 38041 Grenoble, France

Received 9 January 2004; received in revised form 24 April 2004; accepted 14 May 2004

Abstract

During a field experiment at Kuujjuarapik/Whapmagoostui (55.31°N, 77.75°W), Québec, we observed increases of concentrations of particles with diameters larger than 0.3 µm in the ambient air during a nighttime atmospheric mercury depletion event (AMDE). These increases were strongly correlated with decreases of ozone and atmospheric mercury, and we also observed a change in the particle size distribution during this AMDE. Assuming that these phenomena imply either a chemical link or an association through transport, we also studied the nature of this AMDE. We hypothesize that the observed AMDE was a result of an influx of already depleted air masses and that it was not a product of local chemical reactions.

© 2004 Elsevier B.V. All rights reserved.

Keywords: Atmospheric mercury depletion events; Particles; Ozone; Transport

1. Introduction

Environmental pollution caused by mercury (Hg) has been a cause of concern for decades since the first

adverse effects were reported. This concern arises from the deleterious health consequences of consuming freshwater and marine fish contaminated with methylated mercury (Lindqvist, 1994). Once released into the atmosphere by both anthropogenic and natural sources (Mason et al., 1994; Pirrone et al., 1996), mercury can undergo a series of complex physical and chemical transformations before being deposited onto environmental surfaces. Elemental mercury (Hg⁰) is the predominant form in the gaseous phase, with typical

* Corresponding author. Laboratoire de Glaciologie et Géophysique de l'Environnement du CNRS, 54 rue Molière, BP 96, 38402 Saint Martin d'Hères, France. Tel.: +33-4-76-82-42-00; fax: +33-4-76-82-42-01.

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

concentrations between 1 and 4 ng/m³ (Lindqvist, 1994). It can be transported far from its emission sources (Lindqvist, 1994; Poissant, 1999), as its residence time in the atmosphere is rather long. This long lifetime is due to a relatively weak reactivity in the gaseous phase. However, in polar atmospheres, this lifetime strongly decreases during special events called atmospheric mercury depletion events (AMDEs).

Many studies have been devoted to these events that occur after polar sunrise from March to June in the Arctic (e.g., Schroeder et al., 1998; Lindberg et al., 2002; Berg et al., 2003), February to May in the sub-Arctic (Hönninger, 2002; Poissant et al., 2002) and from August to October in Antarctica (Ebinghaus et al., 2002; Temme et al., 2003). AMDEs, which are strongly correlated with ground-level low ozone events (LOEs), are thought to result in the deposition of mercury species onto snow surfaces (Lindberg et al., 2002). It is hypothesized that reactive halogen species (especially Br, Cl, BrO and ClO) are involved in chemical reactions that produce LOEs by destroying ozone (e.g., Fan and Jacob, 1992; Dickerson et al., 1999) and AMDEs by oxidizing Hg⁰ to Hg(II) species (e.g., Ebinghaus et al., 2002; Lindberg et al., 2002). The sources of these reactive halogen species are most likely heterogeneous gas/solution reactions at the interface of hygroscopic sea salt aerosols (e.g., Finlayson-Pitts et al., 1990; Dickerson et al., 1999; Lindberg et al., 2002). During AMDEs, atmospheric mercury

and ozone concentrations can drop from ~ 1.5 ng/m³ and from 30–40 ppb, respectively, to below the detection limits. These events are associated with an increase of reactive gaseous mercury (RGM; gaseous divalent Hg species) and/or particulate mercury (PM; divalent Hg species adsorbed onto particles) concentrations in the atmosphere (Lu et al., 2001; Lindberg et al., 2002; Poissant et al., 2002). During AMDEs, deposition fluxes of Hg species onto snow are strongly enhanced (Lu et al., 2001; Berg et al., 2003). This paper focuses on the evolution of atmospheric particle concentrations during a nighttime AMDE we observed during a field experiment at Kuujjuarapik/Whapmagoostui. It also examines the varying roles of local and nonlocal events in producing the AMDE.

2. Experimental section

The northern Inuit and Cree villages of Kuujjuarapik/Whapmagoostui (55.31°N, 77.75°W) are located east of Hudson Bay, Québec, Canada (Fig. 1). Contrary to the high Arctic, the sub-Arctic around Kuujjuarapik/Whapmagoostui does not experience true polar night or a rapid emergence of the sunlight. Nevertheless, AMDEs have been observed at this location (Hönninger, 2002; Poissant et al., 2002). Measurements made by Hönninger (2002) have shown that phenomena of low ozone events (LOEs) and AMDEs can



Fig. 1. Measurement site on the shore of the Hudson Bay in Kuujjuarapik/Whapmagoostui, Québec, Canada.

extend as far as 55°N in the Hudson Bay region. Furthermore, these measurements have also proved the abundance of BrO in the Hudson Bay boundary layer at levels comparable to previous measurements at high Arctic sites [typically 20–30 ppt as measured, e.g., by Hausmann and Platt, 1992 at Alert, Canada or by Tuckermann et al., 1997 at Ny-Alesund, Svalbard].

During our field experiment, gaseous elemental mercury (Hg^0), reactive gaseous mercury (RGM), particulate mercury (PM), gaseous ozone (O_3) and atmospheric particles with diameters in the ranges of 0.3–0.5, 0.5–1.0 and 1.0–5.0 μm were monitored using instruments within the Centre d'Etudes Nordiques (CEN) laboratory, Université de Laval, Québec, located 3 km from the Hudson Bay.

Hg^0 was monitored using a 2537A analyzer (Tekran, Canada). This instrument samples air at a flow rate of 1.0 l/min and traps mercury vapor onto a gold cartridge. The amalgamated mercury is then thermally desorbed and is finally detected using cold vapor atomic fluorescence spectrophotometry (CVAFS). The method detection limit (MDL) for Hg^0 is better than 0.1 ng/m^3 . Dual cartridges allow alternate sampling and desorption. This instrument was operated with a 15-min sampling interval.

RGM and PM were determined using Tekran 1130 and 1135 units with a Tekran 2537A. The operation mechanism has been dealt with in detail elsewhere (e.g., Landis et al., 2002; Lindberg et al., 2002). Briefly, the 1135 particulate unit is configured to

collect 1-h PM samples onto a quartz filter and the 1130 speciation unit 1-h RGM samples onto a KCl-coated denuder, both at a flow rate of 9.0 l/min. After the sampling period, both 1130 and 1135 systems are flushed with Hg-free air. The filter is then heated to 800 °C. The PM collected on the filter is thermally decomposed into a Hg-free airstream and is subsequently analyzed as Hg^0 by a 2537A unit. After the PM analysis, the denuder is heated to 500 °C. The RGM collected on the denuder is thermally decomposed into a Hg-free airstream and is subsequently analyzed as Hg^0 by a 2537A unit. The MDLs for PM and RGM in this operation mode are both approximately 1–10 pg/m^3 . Taking into account sampling and analyzing periods, the system allows PM and RGM readings at 2-h intervals.

O_3 was monitored using a 49C analyzer (Thermo, USA). Air enters the instrument and is shared by two samples. Ozone is removed catalytically from one of these samples by an ozone scrubber. A dual cell design allows the simultaneous analysis of the sample and of the reference air (sample with ozone removed). The detection is performed by ultraviolet (UV) spectroscopy. This instrument was operated with a 5-min sampling interval.

Particles were monitored with an optical particle counter [MPC 301X/501X analyzer (Malvern, USA)]. This instrument samples air during an adjustable time interval. When meeting a particle, a laser beam is veered off course. It is then collected and focused on a

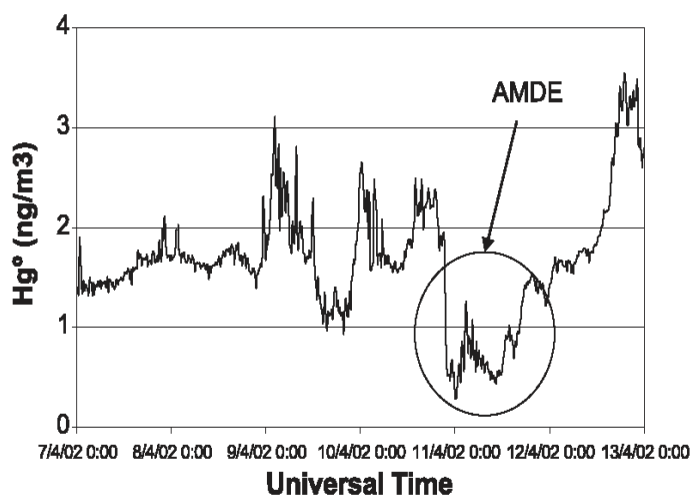


Fig. 2. Hg^0 time series from April 7th 00:00 to 13th 00:00 (UT).

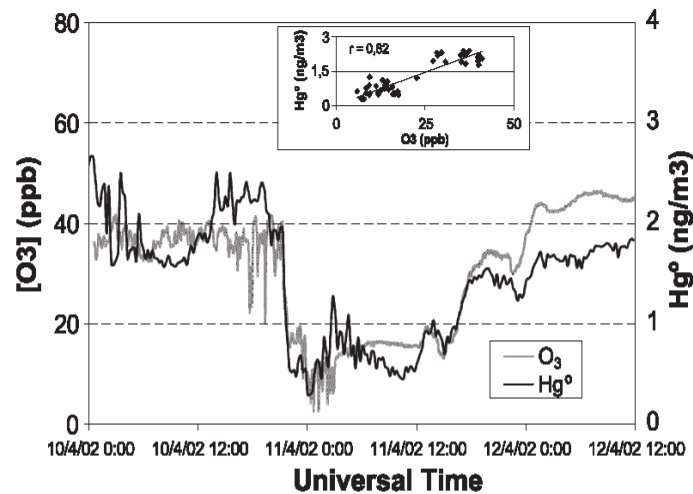


Fig. 3. Time series of O₃ and Hg⁰ concentrations from April 10th 00:00 to 12th 12:00 (UT). The correlation between O₃ and Hg⁰ during the AMDE ($r=0.82$; $n=47$ from April 10th 05:00 PM to 11th 04:30 AM) is also shown.

photodiode which converts luminous intensity into electrical impulsion. This impulsion is proportional to the size of the particle that deflects the laser beam. Particles with diameter between 0.3 and 0.5 μm, between 0.5 and 1.0 μm and between 1.0 and 5.0 μm were monitored.

3. Results

Fig. 2 shows the time series of Hg⁰ during the field experiment from April 7th 00:00 to 13th 00:00 [uni-

versal time (UT)]. During the night from April 10th to 11th, we observed an important AMDE characterized by a rapid decrease of Hg⁰ concentrations (from 2 to less than 0.3 ng/m³). Fig. 3 is a zoom of the AMDE period, from April 10th 00:00 to 12th 12:00 (UT). Also shown on Fig. 3 are O₃ concentrations and the correlation between [O₃] and [Hg⁰] ($r=0.82$; $n=47$ from April 10th 5:00 PM to 11th 4:30 AM (UT), i.e., during the simultaneous decreases of Hg⁰ and O₃).

During the AMDE, atmospheric particle concentrations increased (Fig. 4). Such observations have already been made during LOEs by Staebler et al.

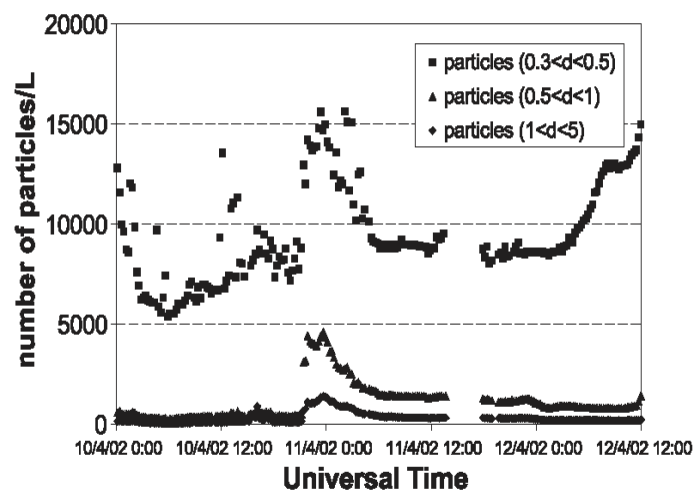


Fig. 4. Time series of atmospheric particle concentrations from April 10th 00:00 to 12th 12:00 (UT).

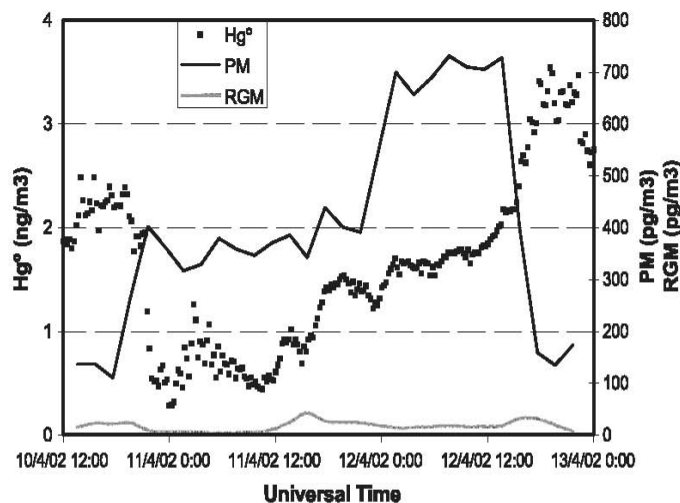


Fig. 5. Evolution of particulate mercury (PM) and reactive gaseous mercury (RGM) during the AMDE. Time series of Hg° is also plotted.

(1994). During the Polar Sunrise Experiment 1992 at Alert, Canada, they reported negative correlations between ozone and particles in the range of 0.7–1.0 μm without giving any interpretation of the processes involved.

Based on the few data points available, PM also seemed to increase from ~ 100 to ~ 400 pg/m^3 and then to ~ 700 pg/m^3 (Fig. 5). In contrast, RGM remained constant with low concentrations of ~ 10 pg/m^3 (Fig. 5).

Fig. 6a, b shows negative correlations between (a) $[O_3]$ and particle concentrations, with diameters between 0.3 and 0.5 μm ($r = -0.74$), between 0.5 and 1.0 μm ($r = -0.72$) and between 1.0 and 5.0 μm ($r = -0.78$), and (b) $[Hg^{\circ}]$ and these three different particle class concentrations, $r = -0.78$, $r = -0.85$ and $r = -0.84$. All correlations were performed with $n = 47$ from April 10th 5:00 PM to 11th 4:30 AM (UT).

Although the concentrations in the three particles classes increased during the AMDE, the classes were

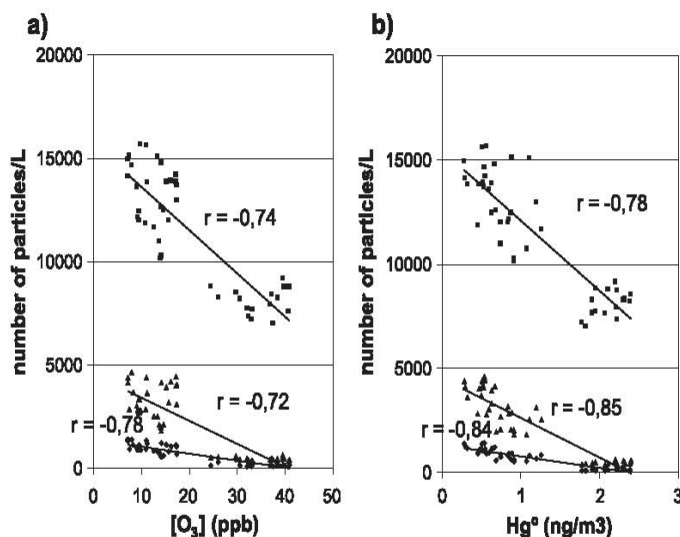


Fig. 6. Negative correlations during the AMDE between (a) O_3 and particles, in the range 0.3–0.5 μm (\blacksquare), 0.5–1 μm (\blacktriangle) and 1–5 μm (\blacklozenge), and (b) Hg° and particles, in the range 0.3–0.5 μm (\blacksquare), 0.5–1 μm (\blacktriangle) and 1–5 μm (\blacklozenge). All negative correlations were drawn with $n = 47$ from April 10th 05:00 PM to 11th 04:30 AM.

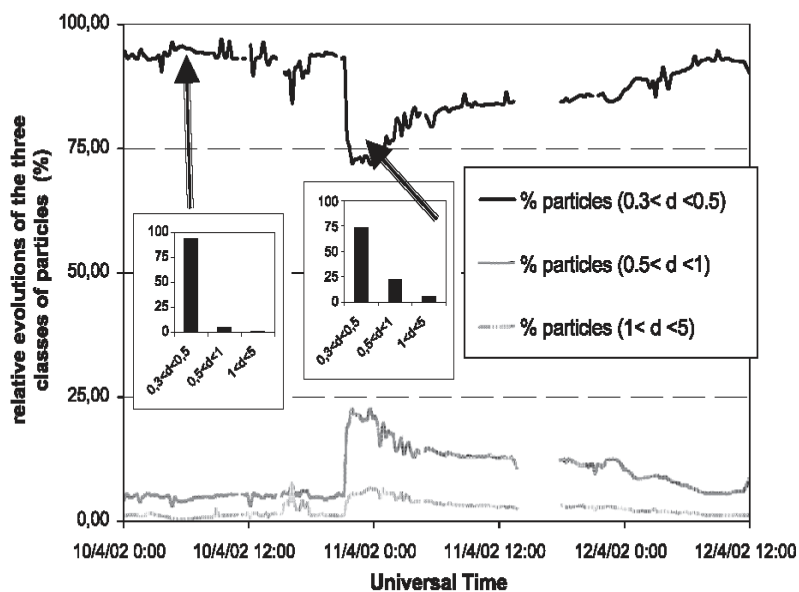


Fig. 7. Time series of the relative concentrations of the particles in the ranges of 0.3–0.5, 0.5–1.0 and 1.0–5.0 μm , from April 10th 00:00 to 12th 12:00 (UT).

differently affected. Fig. 7 presents the relative evolutions of the three classes [percentage (%) of the different particle class concentrations compared to total level of particles] between April 10th 00:00 and 12th 12:00 (UT) and the mean size particle distribution before and during the AMDE. Particles in the range of 0.3–0.5 μm represented ~94% of total particles before the AMDE and 73% on April 11th 10:00 PM. At the same time, percentages of particles with diameters between 0.5 and 1 μm and between 1.0 and 5.0 μm increased from 5% and 1% before the MDE, respectively, to 22% and 5% during this event, respectively. Then, the different ratios slowly reached the initial values by April 12th 12:00. The AMDE observed during the night from April 10th to 11th was thus accompanied by a change in the size distribution of particles.

4. Discussion

Several studies have focused on the possible role of particulate matter species during AMDEs and/or low ozone events (LOEs). These studies highlighted the fact that modifications in the concentrations of some particulate species occurred during AMDEs and especially LOEs. These species can be divided into two

groups: (1) particulate species assumed to be involved in the mechanism of LOEs and/or AMDEs and (2) species without a direct link to O_3 and/or Hg chemistry. The first group represents aerosols linked to LOEs and/or AMDEs by a chemical association, the second one by an association through transport.

During LOEs, the formation of particulate Br has been reported (e.g., Barrie and Platt, 1997). Strong negative correlations between ozone and particulate Br have been observed in polar atmosphere in spring but not with other halogens like Cl or I (e.g., Barrie et al., 1992; Lehrer et al., 1997). More than 95% of the particulate Br was not directly from sea spray. It probably originated indirectly from marine Br via conversion into the gas phase in Br_2 or HBr by heterogeneous reactions on acid aerosols (Fan and Jacob, 1992) with subsequent gas to particle conversion. Br_2 or HBr are then photolysed under visible light to form radical Br that react rapidly with ozone to form BrO. These reactions could take place at the surface of the aerosols as particles observed in the Arctic tend to be liquid or coated by a liquid layer (Staubler et al., 1994) and as chemical reactions appear to be accelerated onto these quasi-liquid surfaces (Takenaka et al., 1992; Döpenschmidt and Butt, 2000). As proposed by Lindberg et al. (2002), radicals BrO and Br could be the main oxidants for Hg^0 in the atmosphere. Finally, AMDEs

can lead to the production of PM (Lu et al., 2001; Poissant et al., 2002) such as during the nighttime AMDE we report here.

On the other hand, correlations between LOEs and particulate species have been made without a clear observation of a direct chemical link between the chemistry of these aerosols and O₃ and Hg⁰. For example, organic dicarboxylic acids, ketoacids and dicarbonyl particulate matter were observed during LOEs and negatively correlated with O₃ evolutions without a well-understood cause (Kawamura et al., 1995). There is also the presence of spikes of non sea salt sulphate aerosols observed during LOEs (e.g., Lehrer et al., 1997). However, these spikes are rather caused by large-scale circulation processes in the Arctic, and such a coincidence of spikes and LOEs is not likely to be due to a chemical link (Tuckermann et al., 1997).

In our study, increases of atmospheric particle concentrations, correlated with decreases of Hg⁰ and O₃ concentrations, showed that there was a clear connection between this nighttime AMDE and the particle evolutions. Particles in the ranges of 0.5–1.0 and 1.0–5.0 μm ($r = -0.85$ and $r = -0.84$, respectively) were better correlated to Hg⁰ than were smaller particles ($r = -0.78$), and the change in the size distribution was such that there were relative increases of the larger groups and decreases of smaller ones. Therefore, we can assume that particles with diameters between 0.5 and 5.0 μm are more closely associated with this AMDE than particles with diameters between 0.3 and 0.5 μm. However, what do these correlations imply? It remains unclear if this link was due to a chemical or transport association. For the moment, we lack the data needed to answer this question. Without chemical information about the nature of aerosols, it is impossible to indicate which kind of particles the different sizes measured during this AMDE correspond to. Furthermore, larger particles (0.5–5.0 μm) as well as smaller particles (0.3–0.5 μm) can be involved in a transport process.

Nonetheless, what we can ask about the AMDE is, was it a locally derived phenomenon or was it the product of depleted air masses coming to the study site from a distant area where the reactions had taken place? We present here several lines of evidence that suggest that the AMDE was a product of the influx of already depleted air masses.

First, the observed AMDE occurred without solar irradiation, roughly between 9:00 PM and 01:00 AM (UT; radiation data are cyclic and show a maximum of irradiation every day at ~ 05:00 PM and then a decrease until ~ 11:00 PM). This fact is incompatible with the idea of local chemical activity creating the AMDE because the reactive halogen species are produced under irradiation (Fan and Jacob, 1992; Lu et al., 2001; Lindberg et al., 2002).

Secondly, from April 10th 9:00 PM to 0:30 AM (Fig. 3) [O₃] dropped from ~ 40 to ~ 2.5 ppb. The O₃ destruction rate during this AMDE was thus ~ 10.7 ppb/h. According to Tuckermann et al. (1997), such a destruction rate of O₃ can only be attributed to advection of air already depleted with typically observed BrO and ClO levels. Assuming a combined BrO-ClO mechanism for ozone destruction (Tuckermann et al., 1997), the chemical ozone destruction rate can be calculated once the BrO and ClO concentrations are known (see Tuckermann et al., 1997). With usual concentrations observed during AMDEs in Kuujuarapik/Whapmagoostui, i.e., [BrO] ~ 30 ppt and [ClO] ~ 1 ppt (Hönninger, 2002), the calculated destruction rate of O₃ is ~ 0.6 ppb/h. Furthermore, the Hg⁰ oxidation rate for the observed AMDE is about 0.5 ng/m³/h. It is more than twice as large as the oxidation rate observed at Kuujuarapik/Whapmagoostui by Hönninger (2002), with [BrO] ~ 30 ppt.

Thirdly, as already mentioned, the statistical analysis of O₃ and Hg⁰ time series has revealed a strong correlation coefficient of $r = 0.82$ (see Fig. 3) during the AMDE. A cross-correlation was also carried out between Hg⁰ and O₃ concentrations (Fig. 8; see Ebinghaus et al., 2002 for details and explanations). The maximum in the cross-correlation of O₃ and Hg⁰ occurs at a lag of zero. The suggested mechanism for a AMDE involves ozone and Br and Cl radicals, and then the resulting BrO and ClO radicals are assumed to oxidize elemental mercury (Lindberg et al., 2002). Thus, it appears that this mechanism must have been a very fast reaction completed on site in less than 15 min within the sampled air masses, or else it had already occurred before the depleted air masses were advected to the location of measurement (Ebinghaus et al., 2002). Because the first hypothesis seems to be unrealistic given kinetic data currently available, the second hypothesis, concluding that this AMDE is

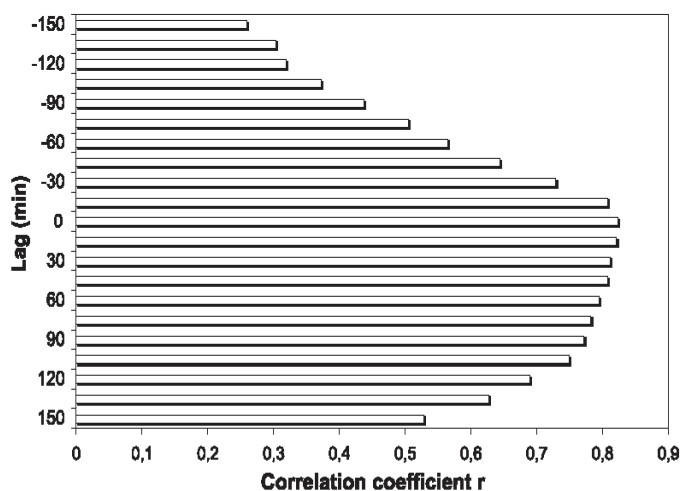


Fig. 8. Cross-correlation function of Hg° and 15-min averaged ozone concentrations during the MDE from April 10th 05:00 PM to 11th 04:30 AM. The highest correlation coefficient is found at lag-zero time.

characteristic of already depleted air masses, is the more probable.

Lastly, several authors, such as Lu et al. (2001) or Lindberg et al. (2002) have observed AMDEs only during calm weather conditions, characterized by low wind speeds. In our case, the situation was different. Fig. 9 shows time series of wind direction and wind velocity at 230 cm above the ground during the AMDE. Before this event, the wind came from southeast and had a low velocity (~ 1 m/s). From April 10th midday, the direction began to change and the speed began to increase; at 9:00 PM, which was

the time of the beginning of the O_3 and Hg° concentrations decreases, the wind was coming from northwest with a velocity of ~ 7 m/s. According to local meteorological data, the AMDE was then associated with a high wind speed coming from northwest, i.e., from the Hudson Bay. A similar change in air masses conditions can also be seen with backward trajectories. Fig. 10 shows backward trajectories ending in Kuujjuarapik/Whapmagoostui on April 10th 00:00 and 12:00 and 11th 00:00 (UT). These figures have been provided by NOAA ARL (<http://www.arl.noaa.gov>). The first backward trajectory shows that the air

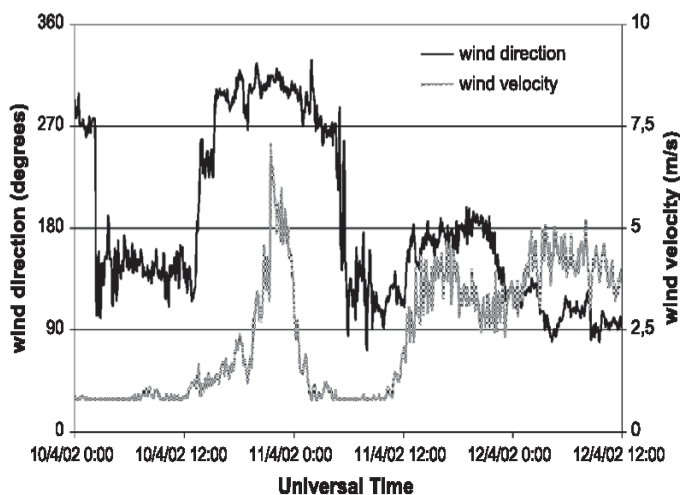


Fig. 9. Time series of wind direction and wind velocity at 230 cm above the ground from April 10th 00:00 to 12th 12:00 (UT). 0° or 360° represent the north, 90° the east, 180° the south and 270° the west.

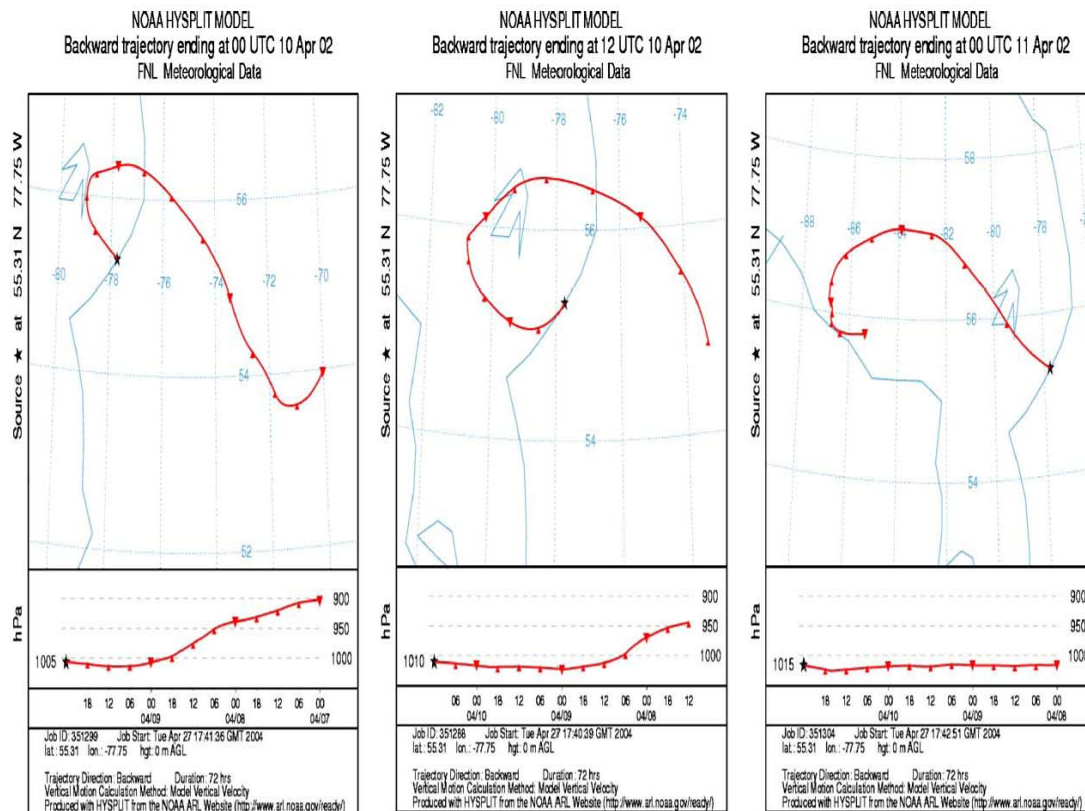


Fig. 10. Backward trajectories ending in Kuujjuarapik/Whapmagoostui (55.31°N, 77.75°W) on April 10th at 00:00 and 12:00 and 11th at 00:00 (UT). These backward trajectories have been provided by NOAA ARL (<http://www.arl.noaa.gov>).

mass arriving on April 10th 00:00 on the study site has a terrestrial origin. The air mass arriving on April 10th midday (i.e., on the moment the wind direction changed) had a terrestrial origin 3 days ago and thereafter remained on the Hudson Bay for 2 days roughly at sea level. Finally, the backward trajectory ending on April 11th 00:00 shows the marine origin of the air mass arriving in Kuujjuarapik/Whapmagoostui during the AMDE observed as it remained for 3-days long on the Hudson Bay. As the suggested mechanism of AMDEs takes into account reactive species formed from ice and/or sea salt aerosols, we can appreciate the potential importance of an air mass coming from the Hudson Bay with a high-velocity wind.

5. Conclusion

We conclude that the nighttime AMDE observed in Kuujjuarapik/Whapmagoostui was a measurement

of depleted and advected air masses. During this event, we also identified negative correlations between atmospheric particles and both ozone and elemental mercury concentrations, and reported modifications in their particle size distribution. The link between atmospheric particles and AMDEs could either be a chemical association or an association through transport. Further experiments and investigations are required to successfully interpret the processes involved.

Acknowledgements

We would like to thank the French polar institute IPEV (CHIMERPOL 399), the Consulat Général de France au Québec (Attaché scientifique M. Pégyu), the ADEME and the CNRS. Laurier Poissant would like to thank Northern Contaminant Program (DIAND-Canada) for funding. We would like to

thank the Centre d'Étude Nordique (Université Laval, Québec), the inhabitants of Kuujjuarapik (and Mr. Ittoshat) and of Whapmagoostui (and Mr. Masty). Finally, we thank Christian Temme for his suggestions and useful discussions about cross-correlation functions, as well as Sonia Nagorski for her English improvements.

References

- Barrie L, Platt U. Arctic tropospheric chemistry: an overview. *Tellus* 1997;49B:450–4.
- Barrie LA, Staebler R, Toom D, Georgi B, den Hartog G, Landsberger S, et al. Arctic aerosol size-segregated chemical observation in relation to ozone depletion during Polar Sunrise Experiment 1992. *J Geophys Res* 1994;99:25439–51.
- Berg T, Sekkesaeter S, Steinnes E, Valdal A-K, Wibetoe G. Springtime depletion of mercury in the European Arctic as observed at Svalbard. *Sci Total Environ* 2003;304:43–51.
- Dickerson RR, Rhoads KP, Carsey TP, Oltmans SJ, Burrows JP, Crutzen PJ. Ozone in the remote marine boundary layer: a possible role for halogens. *J Geophys Res* 1999;104(D17):21385–95.
- Döppenschmidt A, Butt H-J. Measuring the thickness of the liquid-like layer on ice surfaces with atomic force microscopy. *Langmuir* 2000;16:6709–14.
- Ebinghaus R, Kock H, Temme C, Einax J, Löwe A, Richter A, et al. Antarctic springtime depletion of atmospheric mercury. *Environ Sci Technol* 2002;36:1238–44.
- Fan S-M, Jacob D. Surface ozone depletion in Arctic spring sustained by bromine reactions on aerosols. *Nature* 1992;359:522–4.
- Finlayson-Pitts BJ, Livingston FE, Berko HN. Ozone destruction and bromine photochemistry at ground level in the Arctic spring. *Nature* 1990;343:622–5.
- Hausmann M, Platt U. Spectroscopic measurement of bromine oxide and ozone in the high Arctic during Polar Sunrise Experiments 1992. *J Geophys Res* 1994;99:25399–413.
- Hönninger D. Halogen oxide studies in the boundary layer by multi axis differential optical absorption spectroscopy and active long-path—DOAS. Diploma thesis, Ruperto Carola University, Heidelberg, Germany; 2002.
- Kawamura K, Kasukabe H, Yasui O, Barrie L. Production of dicarboxylic acids in the atmosphere at polar sunrise. *Geophys Res Lett* 1995;22(10):1253–6.
- Lehrer E, Wagenbach D, Platt U. Aerosol chemical composition during tropospheric ozone depletion at Ny-Alesund/Svalbard. *Tellus* 1997;49B:486–95.
- Landis ME, Stevens RK, Schaedlich F, Presto EM. Development and characterization of an annular denuder methodology for the measurement of divalent inorganic reactive gaseous mercury in ambient air. *Environ Sci Technol* 2002;36:3000–9.
- Lindberg SE, Brooks S, Lin C-J, Scott KJ, Landis MS, Stevens RK, et al. Dynamic oxidation of gaseous mercury in the Arctic troposphere at polar sunrise. *Environ Sci Technol* 2002;36:1245–56.
- Lindqvist O. Atmospheric cycling of mercury: an overview. In: Watras CJ, Huckabee JW, editors. *Mercury pollution: integration and synthesis*. Chelsea, MI: Lewis Publishers; 1994. p. 185–91.
- Lu JY, Schroeder WH, Barrie LA, Steffen A, Welch HE, Martin K, et al. Magnification of atmospheric mercury deposition to Polar Regions in springtime: the link to tropospheric ozone depletion chemistry. *Geophys Res Lett* 2001;28(17):3219–22.
- Mason RP, Fitzgerald WF, Morel FM. The biogeochemical cycling of elemental mercury: anthropogenic influences. *Geochim Cosmochim Acta* 1994;58(15):3191–8.
- Pirrone N, Keeler GJ, Nriagu JO. Regional differences in worldwide emissions of mercury to the atmosphere. *Atmos Environ* 1996;30:2981–7.
- Poissant L. Potential sources of atmospheric total gaseous mercury in the St-Lawrence River Valley. *Atmos Environ* 1999;33:2537–47.
- Poissant L, Dommergue A, Ferrari CP. Mercury as a global pollutant. In: Boutron CF, editor. *J Phys IV, EDP Sciences*. Les Vlis, France: EDP Sciences Publishers; 2002. p. 143–60.
- Schroeder WH, Anlauf KG, Barrie LA, Lu JY, Steffen A, Schneeberger DR, et al. Arctic springtime depletion of mercury. *Nature* 1998;394:331–2.
- Staebler RM, den Hartog G, Georgi B, Düsterdiek T. Aerosol size distributions in the Arctic haze during the Polar Sunrise Experiment 1992. *J Geophys Res* 1994;99(D12):25429–37.
- Takenaka N, Ueda A, Maeda Y. Acceleration of the rate of nitrite oxidation by freezing in aqueous solution. *Nature* 1992;358:736–8.
- Temme C, Einax JW, Ebinghaus R, Schroeder WH. Measurements of atmospheric mercury species at a coastal site in the Antarctic and over the South Atlantic Ocean during polar summer. *Environ Sci Technol* 2003;37:22–31.
- Tuckermann M, Ackermann R, Gözl C, Lorenzen-Schmidt H, Senne T, Stutz J, et al. DOAS-observation of halogen radical-catalysed arctic boundary layer ozone destruction during the ARCTOC-campaigns 1995 and 1996 in Ny-Alesund, Spitsbergen. *Tellus* 1997;49B:533–55.

III.2. Transport vs réactivité locale et implication de certaines surfaces pour le déclenchement des AMDEs

III.2.1. Présentation de l'article 3

Au vu des résultats obtenus lors de la campagne au printemps 2002, le suivi des particules atmosphériques en même temps que celui des espèces mercurielles a été effectué lors des campagnes suivantes. Pour la seconde campagne en Arctique, qui a eu lieu à Ny-Ålesund au printemps 2003, la présence de plusieurs équipes internationales nous a permis d'avoir à disposition plusieurs séries de données de GEM (analyseurs 2537A), de PM, de RGM (systèmes automatiques et manuels), d'ozone (spectrophotomètres UV) mais aussi de particules, mesurées avec un OPC et un DMPS (pour Differential Mobility Particle Sizer). La richesse de nos données nous a permis d'étudier les différences existantes entre les cinq AMDEs observés. L'article 3, intitulé « Study of the Origin of Atmospheric Mercury Depletion Events recorded in Ny-Ålesund, Svalbard, spring 2003 », et accepté pour publication dans la revue *Atmospheric Environment*, présente les résultats de cette campagne. La nature locale ou non de ces cinq AMDEs a été étudiée et nos conclusions sont que deux événements étaient dus au transport de masses d'air, les trois autres ayant eux une nature plus locale. Si pour un des événements non locaux l'évolution des plus grosses particules (diamètre de l'ordre du μm) est similaire à celle observée à Kuujjuarapik/Whapmagoostui l'année précédente, le comportement des particules est différent pour les AMDEs plus locaux. Ainsi pour ces trois événements des co-variations des petites particules (diamètre de l'ordre de $0.1 \mu\text{m}$) avec O_3 et le GEM ont pu être décelées. Ces observations nous ont amenés à discuter l'implication et la nature des surfaces atmosphériques ou autres pouvant jouer un rôle de « détonateur » et enclencher les processus chimiques susceptibles d'expliquer les brusques chutes des concentrations de GEM et d'ozone. Associée aux possibles rôles de la neige et des « frost flowers », l'implication des nuages glacés, qui expliqueraient l'évolution des particules observée, est évoquée. Est évoquée également l'importance que pourraient avoir les basses températures sur les processus atmosphériques conduisant aux AMDEs.

III.2.2. Article 3

Study of the Origin of Atmospheric Mercury Depletion Events recorded in

Ny-Ålesund, Svalbard, spring 2003.

Pierre-Alexis Gauchard^{a,*}, Katrine Aspmo^{b,c}, Christian Temme^d, Alexandra Steffen^e,
Christophe Ferrari^{a,f}, Torunn Berg^b, Johan Ström^g, Lars Kaleschke^h, Aurélien Dommergue^a,
Enno Bahlmann^d, Olivier Magand^a, Frédéric Planchon^{a,i}, Ralf Ebinghaus^d, Cathy Banic^e,
Sonia Nagorski^a, Patrick Baussand^j, Claude Boutron^{a,k}

^a *Laboratoire de Glaciologie et Géophysique de l' Environnement du C.N.R.S., 54 rue
Molière, BP 96, 38402 Saint Martin d'Hères, France.*

^b *Norwegian Institute for Air Research (NILU), Instituttveien 18, P.O. Box 100, N-2027,
Kjeller, Norway.*

^c *Department of Chemistry, University of Oslo, P.O. Box 1033, Oslo, Norway.*

^d *Institute for Coastal Research, GKSS Research Centre Geesthacht, D-21502
Geesthacht, Germany.*

^e *Air Quality Research Branch, Meteorological Service of Canada, Environment
Canada, 4905 Dufferin St., M3H 5T4-Toronto, Canada.*

^f *Polytech' Grenoble, Université Joseph Fourier (Institut Universitaire de France), 28
Avenue Benoît Frachon, BP 53, 38041 Grenoble, France.*

^g *Institute of Applied Environmental Research (ITM), Frescativägen 54, S-106 91
Stockholm, Sweden.*

^h *Institute of Environmental Physics, University of Bremen, Germany.*

ⁱ *Environmental Sciences Department, University of Venice, Calle Larga S. Marta,
2137, I-30123 Venice, Italy.*

^j *Groupe de Recherche sur l'Environnement et la Chimie Atmosphérique, 39-41
Boulevard Gambetta, 38000 Grenoble, France.*

^k *Unités de Formation et de Recherche de Mécanique et de Physique, Université Joseph
Fourier (Institut Universitaire de France), BP 68, 38041 Grenoble, France.*

*Corresponding author. *E-mail address:* ferrari@lgge.obs.ujf-grenoble.fr

Submitted to Atmospheric Environment (October 2004).

Revised version, 27th June 2005 (accepted).

Abstract

An international campaign involving six teams was organized in Ny-Ålesund, Svalbard, in order to better understand the origin of Atmospheric Mercury Depletion Events (AMDEs). Special emphasis was given to determining the source region of the observed events and the physical and chemical processes leading to AMDEs. Five AMDEs were recorded during a one-month field experiment (April 10th – May 10th, 2003). The different events presented various characteristics, especially in terms of mercury species formation, atmospheric particle variations and meteorological conditions. After careful examination of each event, we postulate that two were probably due to advection of already depleted air masses and three were a product of local or regional chemistry. The roles of different surfaces (frost flowers, snow, ice aerosol in clouds) involved in heterogeneous reactions leading to AMDEs are also discussed. We speculate that ice clouds may explain the particle variations observed during the three more local events.

Key words : Atmospheric Mercury Depletion Events; Mercury; ozone; particles; transport

Introduction

Mercury in the environment

Mercury is emitted into the atmosphere from both natural (Pyle and Mather, 2003) and anthropogenic sources (Pacyna and Pacyna, 2002) mainly as Gaseous Elemental Mercury (Hg⁰, so-called GEM) with a northern hemispheric background concentration of $\sim 1.7 \text{ ng/m}^3$ (Slemr et al., 2003). Hg is also found as inorganic gaseous mercury (Reactive Gaseous Mercury, RGM) and inorganic mercury adsorbed onto particles (Particulate Mercury, PM). The two latter species are weakly abundant when compared to GEM except near combustion sources (Pacyna and Pacyna, 2002), or during special atmospheric conditions when they can be produced by rapid oxidation of GEM (Lu et al., 2001; Lindberg et al., 2002).

Low Ozone Events (LOEs) and Atmospheric Mercury Depletions Events (AMDEs)

During spring in the Arctic, ozone concentrations drop dramatically from ~ 40 ppb to less than ~ 5 ppb or even below detection limits. These LOEs are likely to be the result of halogen (mainly bromine) chemistry in a chain reaction. Molecular halogens such as Br_2 and BrCl are emitted from aerosols, snow, and frozen surfaces (e.g. Foster et al., 2001; Rankin et al., 2002). They are produced from sea-salt derived bromide ions Br^- by heterogeneous reactions and physical sorption/desorption processes following polar sunrise (Foster et al., 2001). Through photolysis, reactive bromine radicals Br are produced. These radicals destroy ozone to form BrO radicals.

In the spring of 1995 in Alert (Canada), GEM depletion events were recorded in phase with LOEs for the first time (Schroeder et al., 1998). These AMDEs have also been reported in other coastal Arctic locations in spring: Barrow, Alaska (Lindberg et al., 2002), Station Nord, Greenland (Skov et al., 2004), Ny-Ålesund, Svalbard (Berg et al., 2003), Amderma, Russia (Steffen et al., 2004), and sub-Arctic places, such as Kuujjuarapik / Whapmagoostui, Quebec (Poissant et al., 2002). These AMDEs last from a few hours to several days. The most common hypothesis to explain these depletions is that bromine free radicals (Br and BrO) react with GEM to form oxidized species. Formation mechanisms of PM during AMDEs are unclear, but we can easily estimate that a portion of PM is formed as a result of RGM adsorption onto atmospheric particles. During spring, Hg concentrations in surface snow samples can be elevated as the result of RGM and PM deposition (Lu et al., 2001; Lindberg et al., 2002). Here we present the results of a one-month study by our group of international collaborators. The purpose of this paper is to enhance our understanding of the chemical and physical processes leading to observed AMDEs by investigating : (i) if AMDEs were generated within the vicinity of the sampling location or if they were the result of already depleted air masses advected to the site, and (ii) the parameters governing more local episodes.

Experimental Section

Sampling locations

Researchers from six countries (Norway, France, Germany, Canada, Italy and United States) participated in a mercury field campaign and collected measurements at Ny-Ålesund, Svalbard (78°54'N, 11°53'E) during spring 2003, from April 10th to May 10th. The study sites were located at different places in Ny-Ålesund (see Aspmo *et al.*, this issue for details) and the results presented here were obtained at the Norwegian research station on the nearby Zeppelin mountain (474 m a.s.l.) and at 300 m far from first Ny-Ålesund habitations, in a cabin (8 m a.s.l.) thereafter called Ny FID-Sund (FID for France Italia Deutschland).

Mercury species monitoring

GEM was monitored with Tekran 2537A analyzers (Tekran Inc., Canada). These instruments sample air at flow rates between 1.0 and 1.5 L/min (see Aspmo *et al.*, this issue,), trap mercury vapor onto a gold cartridge, and are analyzed using Cold Vapor Atomic Fluorescence Spectrophotometry (CVAFS). The Method Detection Limit (MDL) for GEM during our campaign was evaluated by Aspmo *et al.* (this issue) (overall MDL = 0.17 ng/m³). RGM samples were collected using manual KCl-coated denuders. PM samples were collected on quartz filters, and thermally decomposed to GEM into a Hg-free air stream and subsequently analyzed by a Tekran 2537A unit (see Landis *et al.*, 2002). All the techniques are described in details in Aspmo *et al.* (this issue) and are compared.

Ozone and atmospheric particle monitoring

O₃ was monitored both at both sites using UV detection. For atmospheric particles, in Ny FID-Sund, an optical particle counter (OPC / MPC 301X/501X analyzer (Malvern, USA)) was used. This instrument measures the quantity of light scattered by individual particles as they pass through a laser beam. OPCs have a minimum detectable particle size of ~0.1 µm and will not detect the smaller ultra-fine particles. Particles with optical diameter between 0.3 and 0.5 µm, 0.5

and 1.0 μm , 1.0 and 5.0 μm were measured. At Zeppelin, a Differential Mobility Particle Sizer (DMPS) was used. This instrument measures the electrical mobility of particles. Particles with diameter between roughly 0.02 and 0.70 μm were monitored, and divided into 16 size classes.

Other available parameters

Meteorological data were available at Zeppelin and in Ny-Fid Sund. Backward trajectories at different altitudes were available and have been calculated on the basis of meteorological data from ECMWF (European Centre for Medium-Range Weather Forecasts). Six days backward trajectories were calculated for air masses ending at 00:00, 06:00, 12:00 and 18:00 for each day. Finally, daily GOME-BrO (GOME for Global Ozone Monitoring Experiment) maps were provided by the Institute of Environmental Physics in Bremen (<http://www.iup.physik.uni-bremen.de/gomenrt>) and were generated using DOAS algorithm on operational GOME level-1 data as described in Richter et al. (1998). Potential Frost Flowers coverage area (so called P.F.F.) were obtained as explained by Kaleschke et al. (2004).

Results

Time series of GEM and O₃

Figures 1a-d show time series of (a) GEM and (b) O₃ measured at Ny FID-Sund (~8 m a.s.l.) and (c) GEM and (d) O₃ measured at Zeppelin (474 m a.s.l) from April 15th to May 5th. Five AMDEs (called AMDEs 1, 2a, 2b, 3 and 4) were observed. Table 1 gives major characteristics of the five AMDEs regarding beginning and end times, GEM and O₃ background concentrations before and after AMDEs and LOEs, and GEM and O₃ minimal concentrations. Linear correlation coefficients r (GEM vs O₃) were calculated (Table 1). For each correlation p-values were calculated and found to be less than 0.0001.

RGM and PM concentrations

During AMDE1, low PM and RGM concentrations were recorded (both < MDL, see Table 1)). Event 2a occurred with high PM concentrations (~ 100-200 pg/m^3 , see Table 1) compared to RGM concentrations (~ 30-50 pg/m^3 , see Table 1). PM and RGM were even higher during AMDE2b (~ 200 pg/m^3 , see Table 1). Finally, AMDEs 3 and 4 showed similar characteristics for RGM with relatively high concentrations (~200 pg/m^3 , see Table 1), and lower PM concentrations (~50 pg/m^3 , see Table 1). For more details, RGM and PM time-series during the campaign can be found in Aspmo et al. (this issue).

Atmospheric particle evolutions

Because the particle counters were not directly comparable (the two systems do not use the same physical properties of atmospheric particles for quantification) and as we were interested only in particle variations during AMDEs and LOEs, the particles were hereafter expressed as a relative parameter. This parameter was calculated (for all size classes shared by both instruments) as the ratio between the concentration of particles and the mean value of particles during the entire sampling period. Two ratios were defined for particles measured with the OPC: $X_{\text{OPC}}[0.3-0.5]$ for "smaller particles" i.e. within the 0.3-0.5 μm range and $X_{\text{OPC}}[0.5-5.0]$ for "larger particles" i.e. in the range from 0.5 to 5.0 μm . Two ratios were also defined for DMPS measurements: $X_{\text{DMPS}}[0.02-0.4]$ and $X_{\text{DMPS}}[0.56-0.71]$, for particles with diameters between 0.02 and 0.4 μm and between 0.56 and 0.71 μm , respectively. Figures 2 and 3 represent the time series from April 15th to May 5th of GEM in Ny FID-Sund (Fig. 2) and at Zeppelin (Fig. 3). Some positive and negative correlations can be found directly on the figure between GEM and particles, according to their size. When it had a meaning, linear correlation coefficients were calculated (for particles vs GEM and O_3 , cf. Fig. 2 and 3). P-values were found to be less than 0.0001 for each correlation.

Discussion

Local events versus transport events

In order to try to understand if these AMDEs were from local or non-local origin, O₃ apparent destruction rates ($\Delta O_3/\Delta t$) were calculated during AMDEs and compared to theoretical rates obtained with a combined BrO-ClO mechanism for ozone destruction (see Tuckermann et al., 1997). For these authors, apparent destruction rates of ~ 4.5 ppb/h or more can only be attributed to advection of air masses already depleted in O₃. Lower apparent destruction rates imply a stronger influence of chemistry but in all cases the two phenomena took place. Furthermore, we also calculated relative decrease or increase rates, defined as:

$$\frac{\Delta \log c}{\Delta t} = \frac{\log(c(t_2) / c(t_1))}{t_2 - t_1}$$

where $c(t)$ represents GEM, O₃ or particle concentration at time t . Their comparison will allow us to understand if their evolution with time was similar (as the result of dilution for example) or if local chemistry took place. Caution should be taken for relative rates for particles, due to the assumption that aerosol properties were invariant over the time of investigation. Table 2 provides O₃ destruction rates as well as relative decrease or increase rates for O₃, GEM and atmospheric particles. Relative rates for particles were calculated only when correlated variations were observed (i.e. smaller particles for events 2b, 3 and 4; larger particles for event 2a).

The use of meteorological data can give us indications about the transport of the air masses. Nevertheless, data such as wind in Ny-Ålesund have to be taken with caution due to the fact that local wind direction is strongly influenced by topography and wind speeds may sometimes be influenced locally as well, due to catabatic winds and the ridges making up Svalbard.

In addition, when focusing on AMDEs transport aspect, GOME-BrO observations were combined with calculated backtrajectories (see Sommar et al., 2004 for details). GOME maps must be taken with great care since these maps represent the whole tropospheric column.

Finally, RGM to PM respective concentrations were discussed. If the distribution of mercury during a depletion event is higher in PM relative to RGM this may indicate that the depletion occurred elsewhere and the already depleted air masses were transported to the measurement site. Conversely, if the distribution of mercury species is higher in RGM than PM, then it can be an

indication of a more local event (Lindberg et al., 2002).

To conclude, the use of all these parameters (e.g. O₃ apparent destruction rates and GEM, O₃ and particle relative decrease or increase rates, meteorological data, GOME-BrO maps and backtrajectories and RGM/PM ratios) have to be taken individually with care but all together they can provide useful indications of the possible origins of the AMDEs.

AMDE1.

This event can be considered as a small AMDE, since GEM and O₃ dropped down to only 0,9 ng/m³ and 20 ppb, respectively. During the GEM and O₃ decreases (i.e. from 16:00 to 21:00 on April 18th, cf. Table 1), the temperature dropped (from ~0°C to -7°C in Ny-Ålesund and from ~ -3°C to -10°C at Zeppelin), atmospheric pressure rose (from ~1003 to 1009 hPa in Ny-Ålesund and from ~945 to 953 hPa at Zeppelin), and the local wind came from north-west both in Zeppelin and at sea level. Around 23:00 the wind direction changed from north-west to south, and GEM and O₃ concentrations started to increase rapidly. Temperature also increased to reach 0°C at sea level and -3°C in Zeppelin at the end of the event, and atmospheric pressure decreased (from ~1009 to 1000 hPa in Ny-Alesund and from ~953 to 946 hPa in Zeppelin). GEM and O₃ profiles during AMDE1 seem to follow a correlated pattern with wind and temperature and an negatively correlated pattern with atmospheric pressure. Furthermore, the apparent destruction rate of O₃ (~ (-5) to (-6) ppb/h, cf. Table 2) was high. Oxidized species (RGM and/or PM) typically formed during AMDEs were below the MDL (see Table 1). These low levels could be the result of scavenging by snow, as it was snowing during the event; however, no significant increase of Hg in the surface snow was observed (see Ferrari et al., this issue). During AMDE1, low levels of BrO on the entire column are observed on Svalbard area (see Figure 4). Furthermore, 6 days backtrajectories (from April 13 to April 18) combined with previous GOME-BrO maps did not show any high BrO levels area where air masses went through (figure 4). These combined lines of evidence support the idea that AMDE1 was probably a product of already depleted air masses and not the result of local chemical activity.

AMDEs 2a and 2b.

For AMDE2a, the apparent destruction rate of O₃ was still high, especially for the first decrease (~ -5 ppb/h, Table 2). The comparison of relative decrease or increase rates of GEM, O₃ and larger particles, both in Ny FID-Sund and Zeppelin, show very similar trends: $|\Delta\log(\text{GEM})/\Delta t| \sim |\Delta\log(\text{O}_3)/\Delta t| \sim |\Delta\log(\text{X})/\Delta t|$ (c.f. Table 2). As these chemical parameters follow the same trend, we can suggest that their evolution is mainly due to meteorological influence (e.g. advection). The increase of larger particles when GEM and O₃ are decreasing, as observed by Gauchard et al. (2005), can be attributed to the mixing of two air masses (one being the new depleted air mass). Wind direction changed from east to north-west just at the beginning of this AMDE, with high (~10 m/s) velocities at the beginning of the event. The combination of GOME-BrO maps and backtrajectories did not show high levels of BrO, neither on the monitoring area, nor on places where air masses went through on the last 6 days. Furthermore, higher PM than RGM concentrations were observed during this event (Table 2). Taking into consideration O₃ apparent destruction rates, GOME maps and backtrajectories, PM and RGM concentrations, we can deduce that event 2a seems to be more the result of advection of a depleted air mass from elsewhere.

For AMDE2b, wind was coming from the north at Zeppelin whereas at sea level wind direction came from north-east at the beginning of the event and then changed to south. Table 2 shows clear differences between relative decrease rates (~ -0.20 per hour for both GEM and O₃, but only 0.03 per hour for X_{OPC}[0.3-0.5] and X_{DMPS}[0.02-0.4]). Lower apparent O₃ destruction rates (~2.2 ppb/h) were measured for this event. PM and RGM were both high during this event (see Table 2). Concerning GOME-BrO maps and backtrajectories, low levels of BrO were observed on Svalbard at the beginning of this event, but the air mass sampled in Ny-Ålesund during this event seems to have traveled through high BrO level areas. Taking into account all these points, AMDE2b seems to be characterized by more local chemistry, which can be a mix between chemistry and transport at a regional scale (< 500 km).

AMDEs 3 and 4.

During AMDE3, the wind came from south with low velocities (~ 1 m/s) at both sites. The observed $\Delta \log(X)/\Delta t$ for O_3 , GEM and particles do not show significant differences. O_3 apparent destruction rates stayed low (~ 3 ppb/h). RGM concentrations were higher than PM during event 3. For AMDE4, the wind came from the south with variable speeds. Relative decrease rates ($\Delta \log(X)/\Delta t$) for O_3 , GEM and particles do not show any differences for event 4 and O_3 apparent destruction rates were below 2 ppb/h, which correspond to the lowest value calculated for all the AMDEs studied here. RGM was relatively high and PM was low for event 4. For these two events, O_3 and GEM patterns follow well smaller particles patterns. High levels of BrO were observed for both events on Svalbard areas with GOME-BrO maps and backtrajectories (see Figure 5 as an illustration for event 3). Furthermore, air sampled in Ny-Alesund during these events show that the air masses traveled through areas with elevated BrO concentrations (Figure 5 for event 3). Considering all these elements, we can then suppose that these two events could be affected by more local chemistry and/or can be a mix between chemistry and transport at a regional scale (< 500 km).

Temperature and available surfaces for heterogeneous reactions

Temperature plays a key role during AMDEs (Lu et al., 2001; Lindberg et al., 2002). Cold temperatures are necessary for heterogeneous reactions to form active bromine species onto frozen surfaces (frost flowers, partly frozen sea-salt aerosols, snow surface...) during springtime. AMDE1 corresponded to a drop in temperature from $\sim 0^\circ\text{C}$ to $\sim -10^\circ\text{C}$. The temperature was low ($\sim -15^\circ\text{C}$) and decreased during AMDE2a. Events 2b, 3 and 4 occurred during cold conditions ($-20/-25^\circ\text{C}$), ($-10/-15^\circ\text{C}$) and ($-10/-20^\circ\text{C}$) respectively. After May 4th till summer, temperature recorded in Ny-Alesund reached higher values and never dropped down below $\sim -5/0^\circ\text{C}$. No AMDEs were observed in Ny-Alesund after May 4th (Berg, personal communication, unpublished data).

Frost flowers are ice crystals which grow on newly-formed sea ice from a saturated water vapor layer. They provide a large effective surface area and a reservoir of sea-salt ions with assumed consequent implications for LOEs and AMDEs (Rankin et al., 2002). Frost flowers

growth depends (1) on the existence of new ice which is formed in leads (linear breaks in the sea ice cover) or polynyas (openings between drift ice and fast ice or the coast) and (2) of a strong negative temperature gradient above the ice surface (e.g. strong negative air temperature, $\sim -20^{\circ}\text{C}$) (Kaleschke et al., 2004). During event 2b, Potential Frost Flowers (P.F.F.) area was evaluated (see Kaleschke et al., 2004 for details) and presented in Figure 6. For event 2b (Figure 6) frost flowers seemed to have been formed north and East of Svalbard. During that event, wind came from north east. The air mass measured in Ny-Alesund could then have been enriched in active bromine originating from frost flowers emission, leading to a regional depletion of Hg and ozone, as observed in event 2b. The simulation of P.F.F. for event 3 and 4 does not show clear evidence of frost flower formation around Svalbard.

Physical and chemical interactions occurring in the snow pack and at its surface will obviously directly affect the lower troposphere (Dominé and Shepson, 2002) by the liberation of photolyzable BrCl and Br₂ species. But what could be the explanation of correlated behaviors of GEM, O₃ and particles (mainly constituted by particles from the accumulation mode), and what could be the explanation of these dips in particle number? Small particles (from Aitken nuclei mode) can coagulate with particles of their own size and larger, a process that reduces the total number of particles. Very large particles (typically coarse particles, larger than those we measured) can sediment and contribute to dry deposition. However, for particle sizes and number densities observed in the Arctic these two processes are slow. Concerning the accumulation mode, clouds (by in-cloud scavenging) are the most important medium for removing particles from the atmosphere. When a cloud forms, the available surface area increases very much compared to the aerosol surface area. If the cloud drops are liquid, the increase in area may easily be in the range 10^4 or 10^5 times the aerosol surface area. It is normal for clouds to be super cold, but the probability decrease with decreasing temperature and around -20°C most clouds are icy. If ice forms in the cloud, the surface area may increase significantly compared to the liquid cloud, especially in the temperature range around -15°C where ice crystals with very complex habits are formed, so called dendrites. Low icy level clouds are likely to precipitate and thus remove aerosols and other constituents from the atmosphere. During the period including events 2b, 3 and 4, temperatures in the boundary layer were low enough to form ice clouds. This important surface area can lead to the heterogeneous reaction that could convert O₃ and GEM via oxidation processes. Furthermore, as mentioned above, clouds are a removal medium for accumulation

mode particles, which would explain the co-variation in the time series of the aerosol and Hg/O₃. During AMDE2b, it is important to notice that from 12h00 to 20h00, the sites were totally in clouds. Clear conditions were observed both during events 3 and 4, which leads us to suspect that cloud processing could have taken place hundreds of kilometers away. Because the dips in the particles number are deep, cloud processes should have taken place at roughly less than one day of travel for the air mass, otherwise transitions in the number density would be expected to be much smoother due to mixing. According to backtrajectories, one day of travel for air masses arriving in Ny-Ålesund for the two last events corresponds to less than 500 kilometers.

Summary and conclusions

During a one-month field experiment, five AMDEs were recorded at two different sampling sites. Events 1 and 2a appear to have been the result of advection of already depleted air masses. Events 2b, 3 and 4 seemed to be the result of more local (or regional) chemistry. For these three events, correlated variations of particles, GEM and O₃ were recorded. As ice clouds formation is a likely explanation for these dips in atmospheric particle concentrations, the possibility for them to be involved in AMDE mechanisms as an active surface site for heterogeneous reactions was proposed. Associated with surfaces such as frost flowers (ice crystals which grow on newly-formed sea ice) and snow, they could lead to liberation of active bromine radicals, which are likely to destroy ozone and oxidize mercury.

Acknowledgements

We would like to thank the French Polar Institute IPEV (Institut Paul-Emile Victor), the Agence de l'Environnement et de la Maîtrise de l'Energie, the Centre National de la Recherche Scientifique, the Institut Universitaire de France, the Alfred Wegener Institute, the Norwegian Research Council, the Norwegian State Pollution Authority, the Swedish Environmental Protection Agency, Environment Canada and the Northern Contaminants Program for providing funding and/or technical and logistical support. We also thank Franck Delbart, Jens Kube, Martin Mellet, John Deary, all the staff at the Norwegian Polar Institute, the Kings Bay and the whole

Ny-Ålesund community for their field support and for their hospitality. Of course special thanks to Torunn Berg for hosting us at Ny-Ålesund!

References

- Aspmo, K., Gauchard, P.-A., Steffen, A., Temme, C., Berg, T., Bahlmann, E., Banic, C., Dommergue, A., Ebinghaus, R., Ferrari, C., Pirrone, N., Sprovieri, F., Witeboe, G., 2004. Measurements of atmospheric mercury species during an international study of mercury depletion events at Ny-Ålesund, Svalbard, spring 2003. How reproducible are our present methods? *Atmospheric Environment*, this issue.
- Berg, T., Sekkeseter, S., Steinnes, E., Valdal, A.-K., Wibetoe, G., 2003. Springtime depletion of mercury in the European Arctic as observed at Svalbard. *The Science of The Total Environment* 304, 43-51.
- Dominé, F., Shepson, P.B., 2002. Air-Snow interactions and atmospheric chemistry. *Science* 297, 1506-1510.
- Ferrari, C.P., Gauchard, P.-A., Aspmo, K., Dommergue, A., Magand, O., Nagorski, S., Temme, C., Bahlmann, E., Ebinghaus, R., Steffen, A., Banic, C., Berg, T., Planchon, F., Barbante, C., Cescon, P., Boutron, C., 2005. Snow-to-air exchanges of mercury in an Arctic seasonal snow pack during an international study of mercury in Ny-Ålesund, Svalbard, spring 2003. *Atmospheric Environment*, this issue.
- Foster, K.L., Plastridge, R.A., Bottenheim, J., Shepson, P.B., Finlayson-Pitts, B.J., Spicer, C.W., 2001. The role of Br₂ and BrCl in surface ozone destruction at polar sunrise. *Science* 291, 471-474.
- Gauchard, P.-A., Ferrari, C.P., Dommergue, A., Poissant, L., Pilote, M., Guehenneux, G., Boutron, C.F., Baussand, P., 2005. Atmospheric particle evolution during a nighttime atmospheric mercury depletion event in sub-Arctic at Kuujjuarapik/Whapmagoostui, Québec, Canada. *The Science of The Total Environment*, doi:10.1016/j.scitotenv.2004.05.022.
- Kaleschke, L., Richter, A., Burrows, J., Afe, O., Heygster, G., Notholt, J., Rankin, A.M., Roscoe, H.K., Hollwedel, J., Wagner, T., 2004. Frost flowers on sea ice as a source of sea salt and their influence on tropospheric halogen chemistry. *Geophysical Research Letters* 31,

L16114.

- Landis , M.S., Stevens, R., Schaedlich, F., Prestbo, E., 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.
- 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, 1245-256.
- 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.
- Pacyna, E.G., Pacyna, J.M., 2002. Global Emission of Mercury from Anthropogenic Sources in 1995. *Water Air and Soil Pollution* 137, 149-165.
- Poissant, L., Dommergue, A., Ferrari, C.P., 2002. Mercury as a global pollutant, pp 143-160. In J. Phys. IV, C. F. Boutron. EDP Sciences Publishers, Les Ulis.
- Pyle, D.M., Mather, T.A., 2003. The importance of volcanic emissions for the global atmospheric mercury cycle. *Atmospheric Environment* 37, 5115-5124.
- Rankin, A.M., Wolff, E.W., Martin, S., 2002. Frost flowers: implications for tropospheric chemistry and ice core interpretation. *Journal of Geophysical Research* 107, 4683-4697.
- Richter, A., Wittrock, F., Eisinger, M., Burrows, J., 1998. GOME observations of tropospheric BrO in Northern Hemisphere spring and summer 1997. *Geophysical Research Letters* 25, 2683-2686.
- 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.
- Skov, H., Christensen, J., Goodsite, M., Heidam, N.Z., Jensen, B., Wählin, P., Geernaert, G., 2004. Fate of elemental mercury in the Arctic during atmospheric mercury depletion episodes and the load of atmospheric mercury to the Arctic. *Environmental Science and Technology* 38, 2373-2382.
- Slemr, F., Brunke, E.G., Ebinghaus, R., Temme, C., Munthe, J., Wängberg, I., Schroeder, W., Steffen, A., Berg, T., 2003. Worldwide trend of atmospheric mercury since 1977. *Geophysical Research Letters* 30, Art No 1516.

- Sommar, J., Wängberg, I., Berg, T., Gardfeldt, K., Munthe, J., Richter, A., Urba, A., Wittrock, F., Schroeder, W., 2004. Circumpolar transport and air-surface exchange of atmospheric mercury at Ny-Ålesund (79 N), Svalbard, spring 2002. *Atmospheric Chemistry and Physics Discussions* 4, 1727-1771.
- Steffen, A., Schroeder, W., MacDonald, R., Konoplev, A., 2004. On-going atmospheric mercury measurements in the high Arctic in Canada and Russia. *Materials and geo-environment* 51 (3), 1786-1790.
- Tuckermann, M., Ackermann, R., Götz, C., Lorenzen-Schmidt, H., Senne, T., Stutz, J., Trost, B., Unold, W., Platt, U., 1997. DOAS-observation of halogen radical-catalysed arctic boundary layer ozone destruction during the ARCTOC-campaigns 1995 and 1996 in Ny-Alesund, Spitsbergen. *Tellus* 49B, 533-555.
- Vogt, R., Crutzen, P.J., Sander, R., 1996. A mechanism for halogen release from sea-salt aerosol in the remote marine boundary layer. *Nature* 383, 327-330.

Figure captions

Figure 1. Time series of (a) GEM and (b) O₃ measured at Ny FID-Sund (~8 m a.s.l.) and (c) GEM and (d) O₃ measured at Zeppelin (474 m a.s.l) from April 15th to May 5th. The five recorded AMDEs (1, 2a, 2b, 3 and 4) are shown.

Figure 2. Time series from April 15th to May 5th of (a) GEM at Ny FID-Sund, and variations of (b) smaller OPC particles and (c) larger OPC particles during AMDEs. When correlations were observed, linear correlation coefficients (for particles vs GEM or O₃) are also given.

Figure 3. Time series from April 15th to May 5th of (a) GEM at Zeppelin, and variations of (b) smaller DMPS particles and (c) larger DMPS particles during AMDEs. When correlations were observed, linear correlation coefficients (for particles vs GEM or O₃) are also given.

Figure 4. Six days backtrajectories (blue line), combined with GOME-BrO maps from April 13 to April 18, 2003.

Figure 5. Six days backtrajectories (blue line), combined with GOME-BrO maps from April 22 to April 27, 2003.

Figure 6. Potential Frost Flower (P.F.F.) coverage area obtained for event 2b following the method described by Kaleschke *et al.*, 2004.

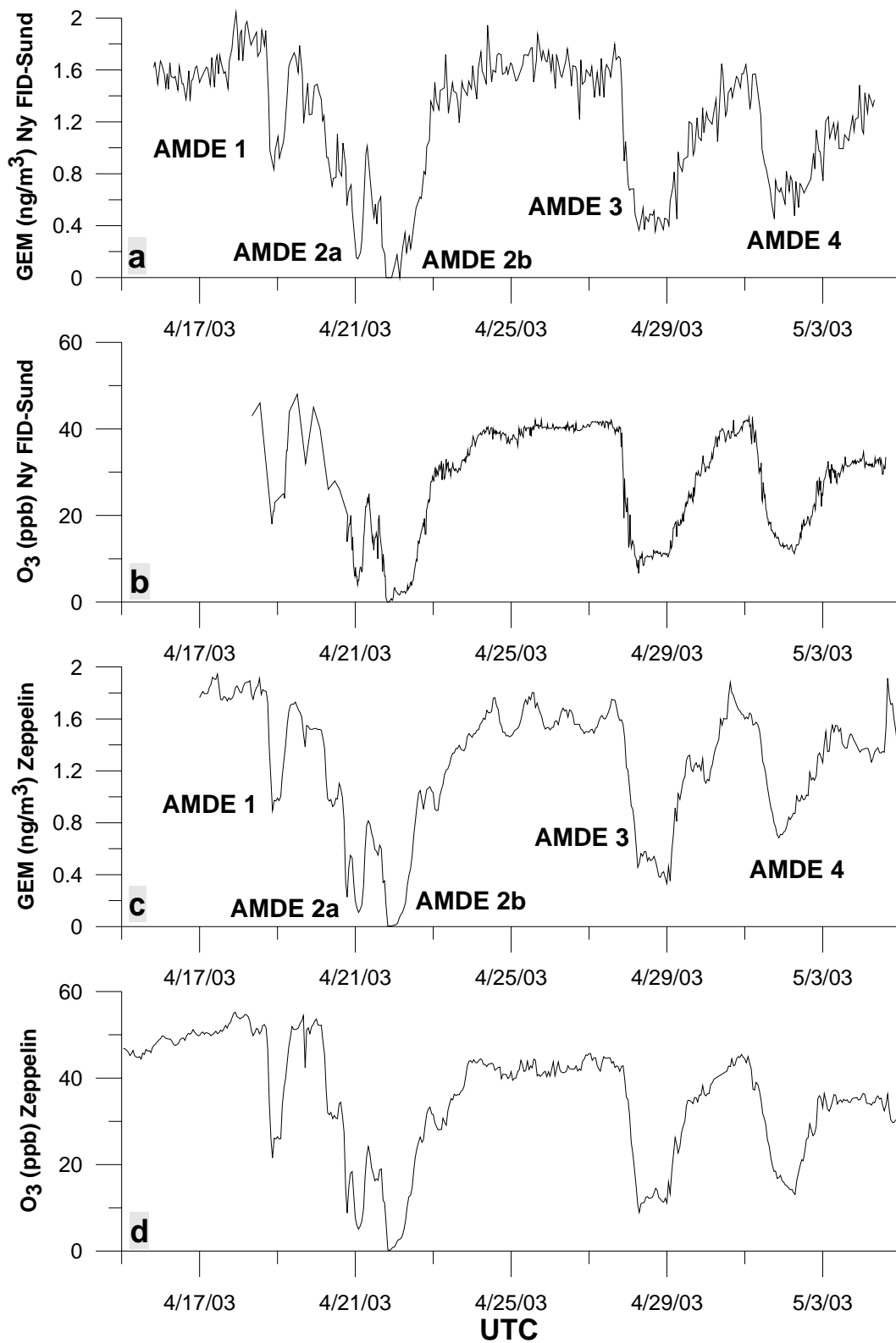


Figure 1.

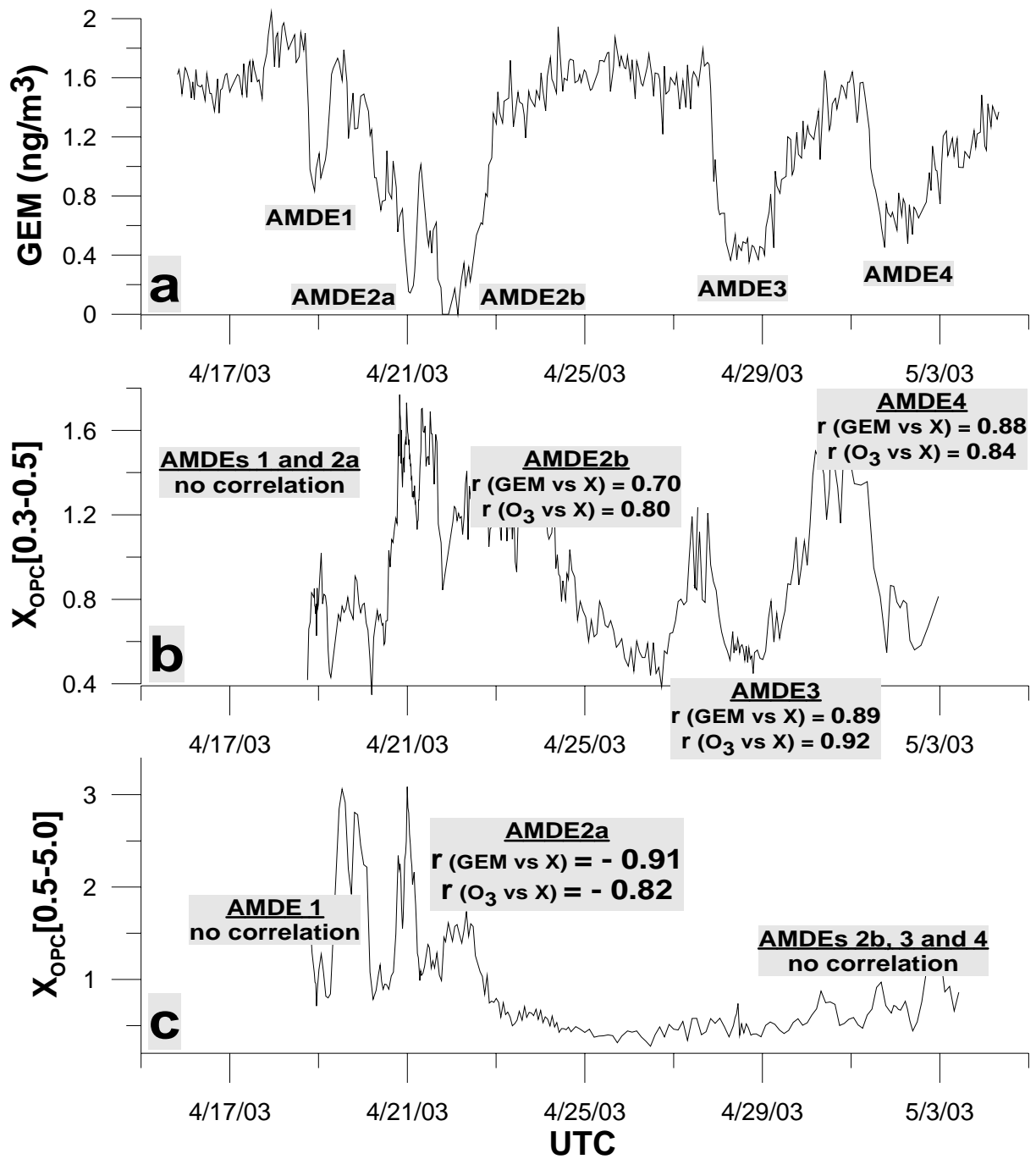


Figure 2.

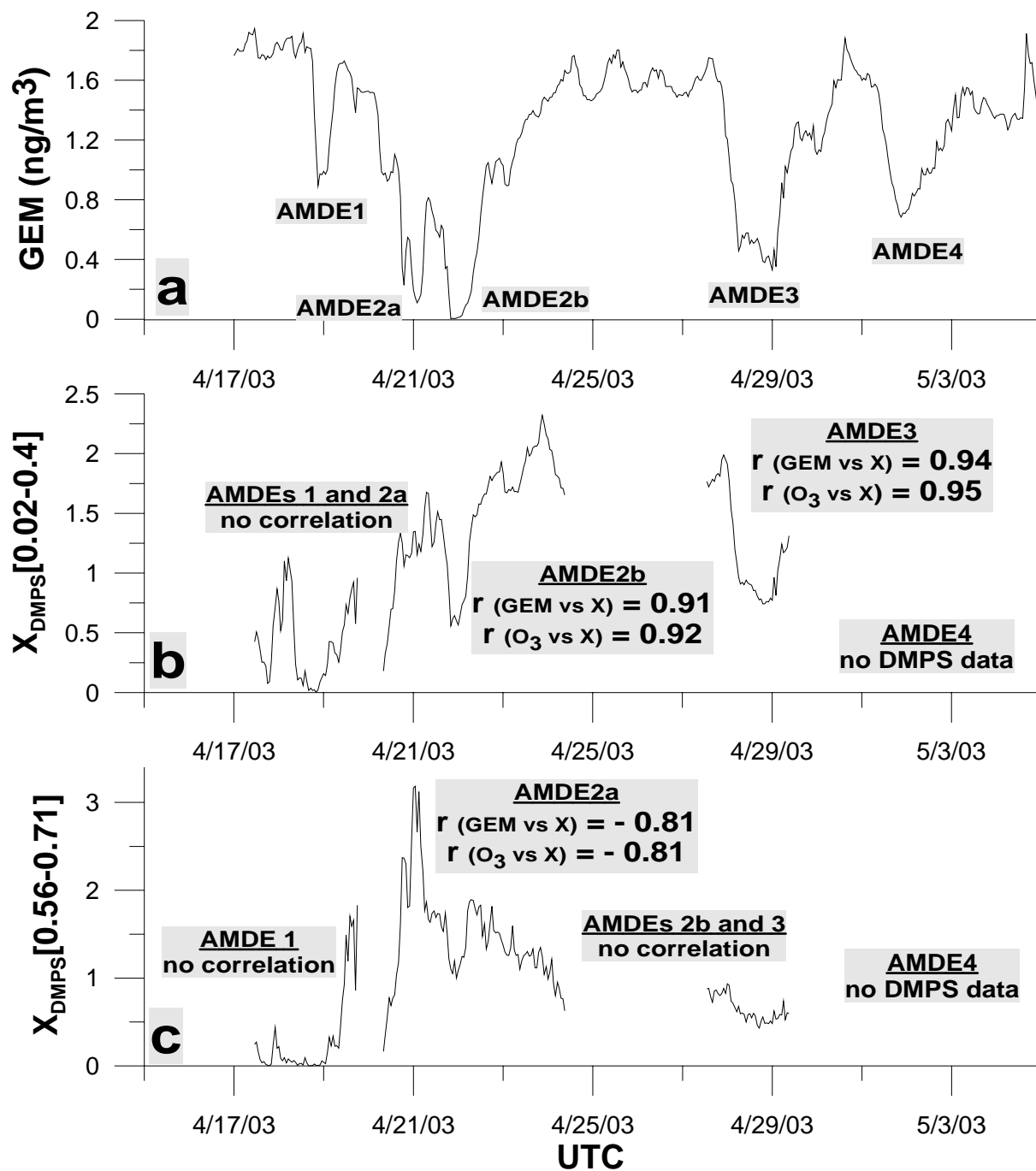


Figure 3.

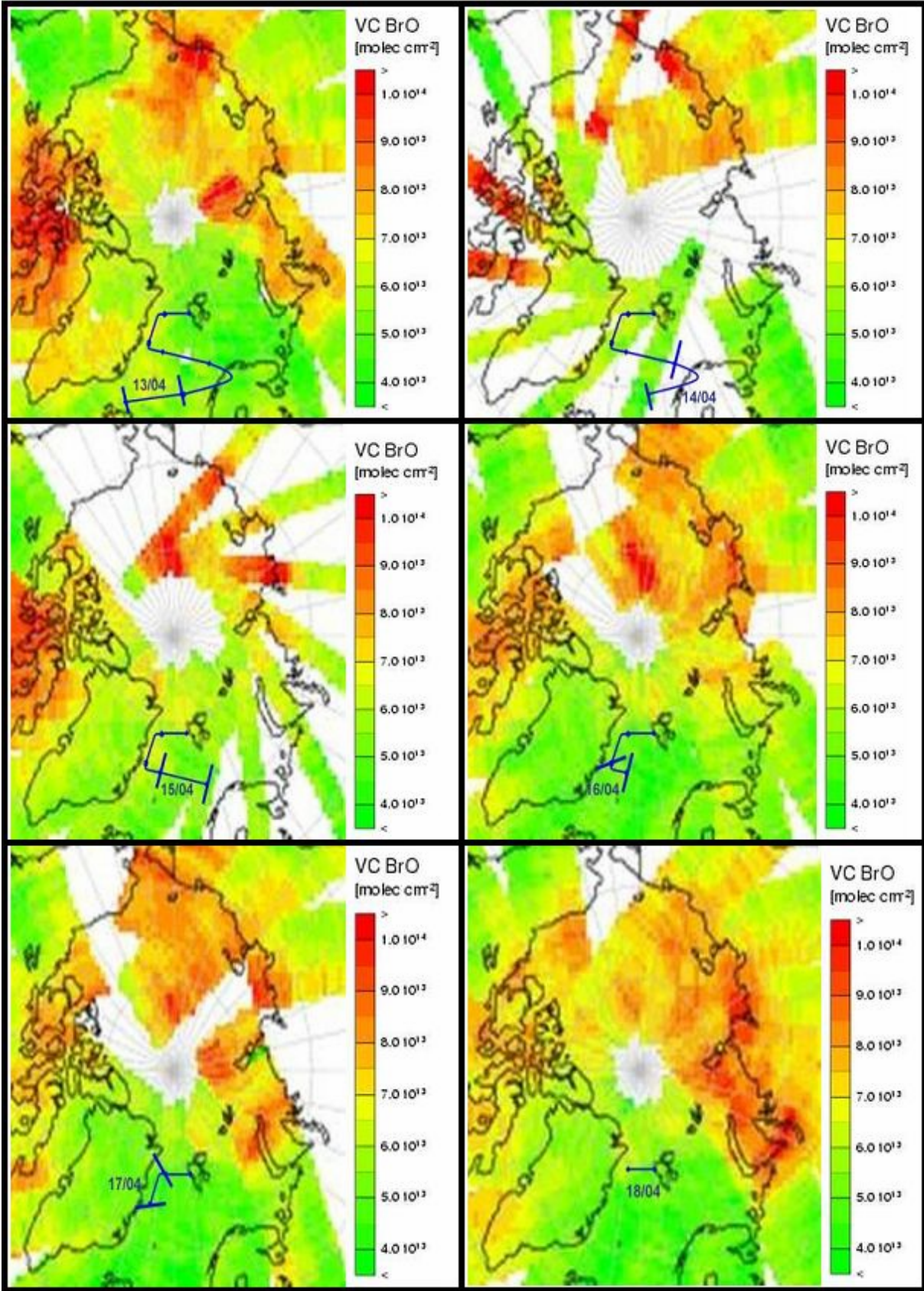


Figure 4.

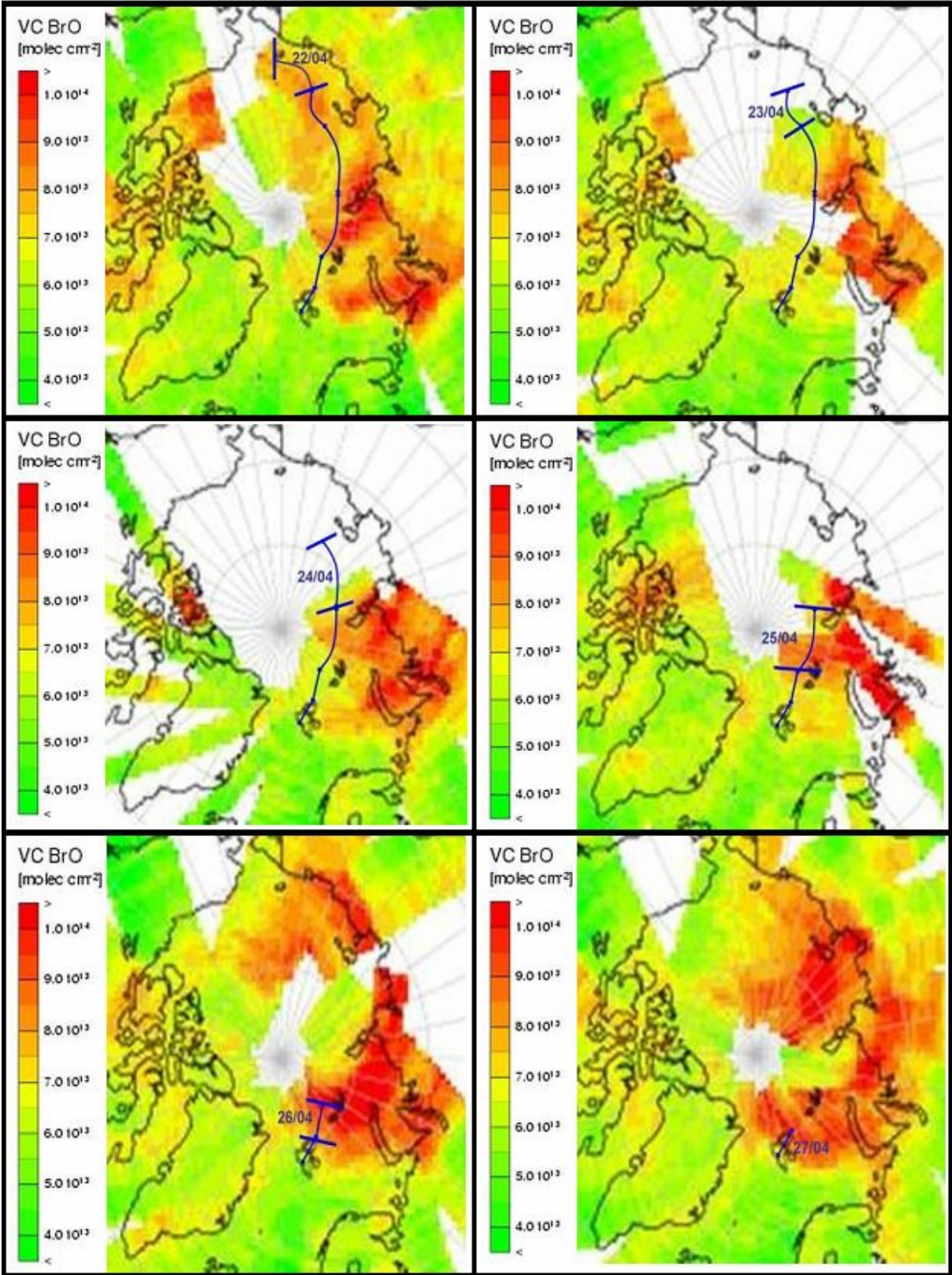
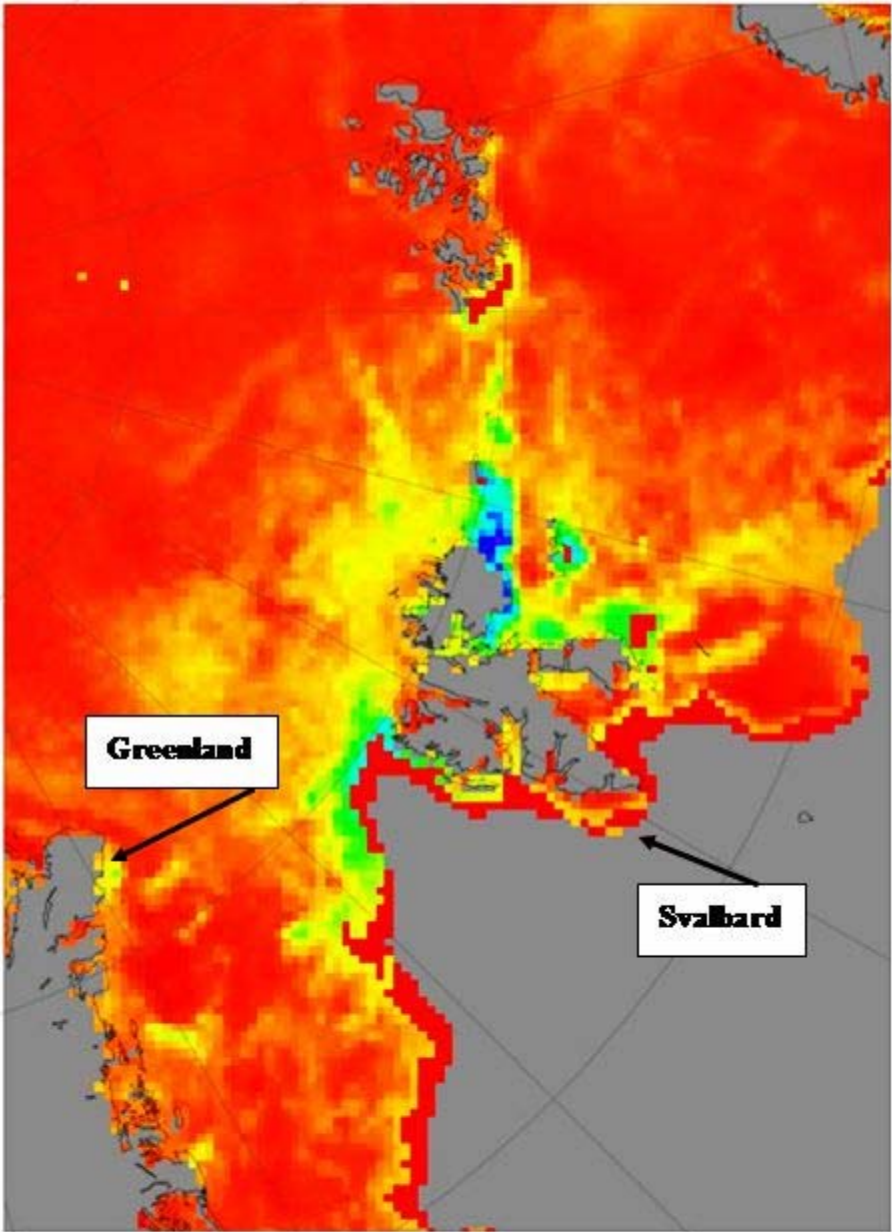


Figure 5.



20030421

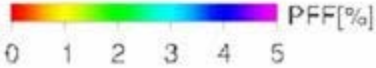


Figure 6.

Table 1. Major characteristics of the five recorded AMDEs.

| AMDE #1 [r (GEM vs O₃) = 0.93 in Ny FID-Sund and 0.98 at Zeppelin] | | | | | | | | | | |
|---|------------------------------|----------------|--------------------------------------|----------------|-------------------------------------|----------------|-----------------------------|----------------|----------------------------|----------------|
| | Beginning 18/04 ~16:00 | | Minimum 18/04 ~21:00 | | | | Background 19/04 ~07:00 | | | |
| | GEM | O ₃ | GEM | O ₃ | GEM | O ₃ | GEM | O ₃ | GEM | O ₃ |
| Ny FID-Sund | 1.8 | 46 | 0.9 | 20 | 1.8 | 44 | | | | |
| Zeppelin | 1.8 | 52 | 0.9 | 21 | 1.7 | 46.5 | | | | |
| RGM (pg/m ³) : <MDL | | | | | PM (pg/m ³) : <MDL | | | | | |
| AMDE #2a [r (GEM vs O₃) = 0.91 in Ny FID-Sund and 0.99 at Zeppelin] | | | | | | | | | | |
| | Beginning 20/04 ~16:00 | | RELATIVE MIN 20/04 ~19:00 | | RELATIVE MAX 20/04 ~21:00 | | Minimum 21/04 ~01:00 | | Background 21/04 ~08:00 | |
| | GEM | O ₃ | GEM | O ₃ | GEM | O ₃ | GEM | O ₃ | GEM | O ₃ |
| Ny FID-Sund | 1.0 | 25 | 0.4 | 13 | 0.7 | 19 | < MDL | 4 | 1 | 24 |
| Zeppelin | 0.9 | 30 | 0.3 | 9 | 0.6 | 18 | < MDL | 5 | 0.8 | 24 |
| RGM (pg/m ³) : ~ 30-50 | | | | | PM (pg/m ³) : ~ 100-200 | | | | | |
| AMDE #2b [r (GEM vs O₃) = 0.95 in Ny FID-Sund and 0.99 at Zeppelin] | | | | | | | | | | |
| | Beginning 21/04 ~08:00 | | Minimum 21/04 ~19:00 to ~23:00 | | | | Background 22/04 ~23:00 | | | |
| | GEM | O ₃ | GEM | O ₃ | GEM | O ₃ | GEM | O ₃ | GEM | O ₃ |
| Ny FID-Sund | 1.0 | 24 | < MDL | < MDL | 1.3 | 28 | | | | |
| Zeppelin | 0.8 | 24 | < MDL | < MDL | 1.1 | 33 | | | | |
| RGM (pg/m ³) : ~ 200 | | | | | PM (pg/m ³) : ~ 200 | | | | | |
| AMDE #3 [r (GEM vs O₃) = 0.97 in Ny FID-Sund and 0.96 at Zeppelin] | | | | | | | | | | |
| | Beginning 27/04 ~20:00 | | Minimum 28/04 ~06:00 | | | | Background 29/04 ~13:00 | | | |
| | GEM | O ₃ | GEM | O ₃ | GEM | O ₃ | GEM | O ₃ | GEM | O ₃ |
| Ny FID-Sund | 1.5 | 39 | 0.4 | 7 | 1.0 | 25 | | | | |
| Zeppelin | 1.6 | 41 | 0.4 | 8 | 1.3 | 35 | | | | |
| RGM (pg/m ³) : ~ 200 | | | | | PM (pg/m ³) : ~ 50 | | | | | |
| AMDE #4 [r (GEM vs O₃) = 0.95 in Ny FID-Sund and 0.94 at Zeppelin] | | | | | | | | | | |
| | Beginning 01/05 ~05:00 | | Minimum 02/05 ~00:00 | | | | Background 03/05 ~03:00) | | | |
| | GEM | O ₃ | GEM | O ₃ | GEM | O ₃ | GEM | O ₃ | GEM | O ₃ |
| Ny FID-Sund | 1.6 | 41 | 0.7 | 13 | 1.2 | 32 | | | | |
| Zeppelin | 1.6 | 39 | 0.7 | 16 | 1.3 | 33 | | | | |
| RGM (pg/m ³) : ~ 200 | | | | | PM (pg/m ³) : ~ 50 | | | | | |

Table 2. O₃ destruction rates and relative decrease or increase rates for O₃, GEM and atmospheric particles during AMDEs.

| | | $\Delta(\text{O}_3)/\Delta t$ (ppb/h) | $\Delta\log(\text{O}_3)/\Delta t$ (per hour) | $\Delta\log(\text{GEM})/\Delta t$ (per hour) | $\Delta\log(X)/\Delta t$ (per hour) for smaller particles | $\Delta\log(X)/\Delta t$ (per hour) for larger particles |
|--------|-----------------------------|--|---|---|--|---|
| AMDE1 | decrease | Ny FID-Sund | -5.2 ± 0.7 | -0.07 ± 0.03 | -0.06 ± 0.03 | |
| | | Zeppelin | -6.4 ± 0.8 | -0.08 ± 0.03 | -0.06 ± 0.03 | |
| | increase | Ny FID-Sund | | 0.03 ± 0.01 | 0.03 ± 0.01 | |
| | | Zeppelin | | 0.04 ± 0.01 | 0.03 ± 0.01 | |
| AMDE2a | 1 st decrease | Ny FID-Sund | -4.5 ± 1.3 | -0.11 ± 0.04 | -0.13 ± 0.05 | 0.14 ± 0.05 |
| | | Zeppelin | -7.0 ± 1.4 | -0.17 ± 0.07 | -0.16 ± 0.06 | 0.15 ± 0.06 |
| | 1 st increase | Ny FID-Sund | | 0.08 ± 0.03 | 0.12 ± 0.03 | -0.10 ± 0.04 |
| | | Zeppelin | | 0.15 ± 0.06 | 0.15 ± 0.06 | -0.10 ± 0.04 |
| | 2 nd decrease | Ny FID-Sund | -3.6 ± 0.7 | -0.16 ± 0.06 | -0.21 ± 0.08 | 0.13 ± 0.05 |
| | | Zeppelin | -3.0 ± 0.7 | -0.13 ± 0.05 | -0.19 ± 0.08 | 0.13 ± 0.05 |
| | 2 nd increase | Ny FID-Sund | | 0.13 ± 0.05 | 0.14 ± 0.06 | -0.07 ± 0.03 |
| | | Zeppelin | | 0.11 ± 0.05 | 0.13 ± 0.05 | -0.13 ± 0.05 |
| AMDE2b | decrease | Ny FID-Sund | -2.2 ± 0.3 | -0.22 ± 0.09 | -0.18 ± 0.07 | -0.03 ± 0.01 |
| | | Zeppelin | -2.2 ± 0.3 | -0.22 ± 0.09 | -0.17 ± 0.07 | -0.03 ± 0.01 |
| | increase | Ny FID-Sund | | 0.10 ± 0.04 | 0.09 ± 0.04 | |
| | | Zeppelin | | 0.10 ± 0.04 | 0.09 ± 0.04 | 0.07 ± 0.04 |
| AMDE3 | decrease | Ny FID-Sund | -3.2 ± 0.3 | -0.06 ± 0.02 | -0.07 ± 0.02 | -0.03 ± 0.01 |
| | | Zeppelin | -3.3 ± 0.3 | -0.06 ± 0.02 | -0.07 ± 0.02 | -0.04 ± 0.02 |
| | increase | Ny FID-Sund | | 0.01 ± 0.01 | 0.02 ± 0.01 | 0.02 ± 0.01 |
| | | Zeppelin | | 0.02 ± 0.01 | 0.02 ± 0.01 | 0.02 ± 0.01 |
| AMDE4 | decrease | Ny FID-Sund | -1.5 ± 0.1 | -0.02 ± 0.01 | -0.03 ± 0.01 | -0.03 ± 0.01 |
| | | Zeppelin | -1.2 ± 0.1 | -0.02 ± 0.01 | -0.02 ± 0.01 | |
| | increase | Ny FID-Sund | | 0.01 ± 0.01 | 0.01 ± 0.01 | 0.02 ± 0.01 |
| | | Zeppelin | | 0.01 ± 0.01 | 0.01 ± 0.01 | |

III.3. AMDEs, surfaces et température

III.3.1. Résultats de la seconde campagne à Ny-Ålesund (printemps 2004)

Durant la troisième campagne effectuée en Arctique, à Ny-Ålesund au printemps 2004, le mercure élémentaire gazeux, le RGM, le PM, l’ozone et les particules atmosphériques ont été mesurés à l’aide respectivement d’un analyseur 2537A, de systèmes manuels de dénudeur et de piège à particules couplés à un second 2537A, d’un spectrophotomètre UV, d’un Optical Particle Counter. Sur la figure III.1 sont représentées les séries temporelles de GEM et d’O₃ durant la campagne.

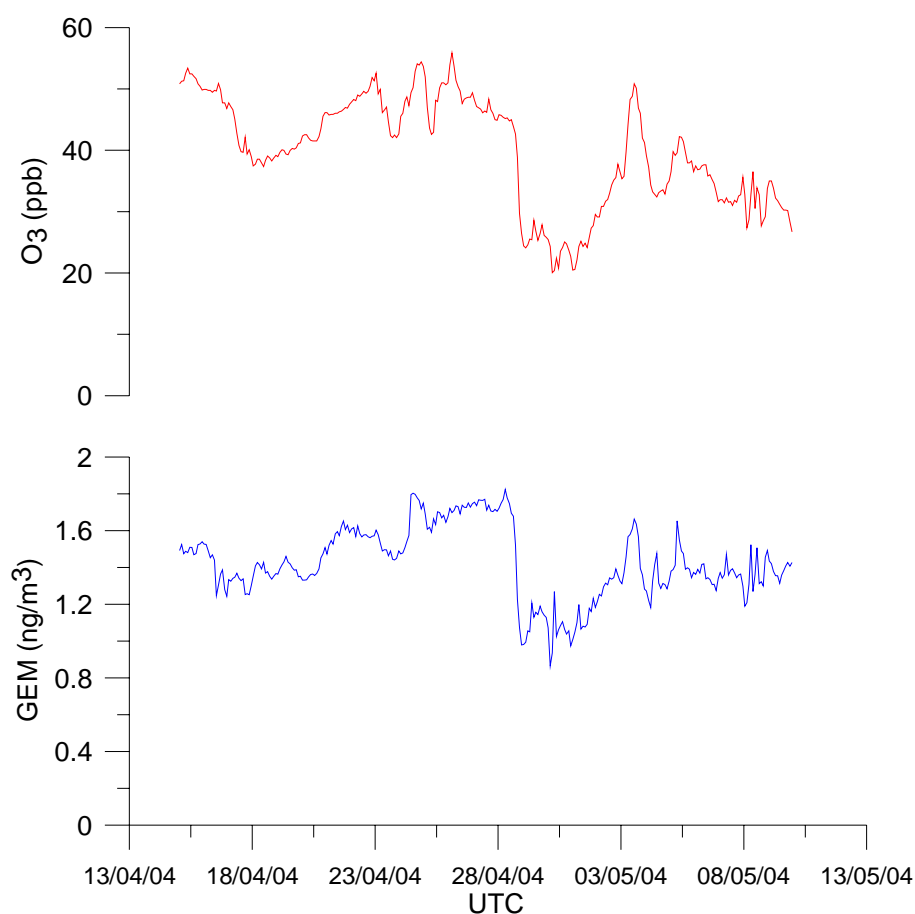


Figure III.1. Séries temporelles de GEM et d’O₃ lors de la campagne à Ny-Ålesund au printemps 2004.

La première constatation, triviale, est la non observation d’événements aussi marqués que ceux mesurés au printemps précédent (cf. également figure III.2). Les données font

toutefois apparaît ce qui semble être un AMDE avec une chute des concentrations de GEM (resp. d'O₃) d'environ 1.8 ng/m³ (resp. 45 ppb) le 28/04 vers 8h00 (UTC) à ~1 ng/m³ (resp. 20 ppb) le 30/04 vers 03h00. Les concentrations restent faibles ensuite jusque dans la journée du 1^{er} mai puis remontent en plusieurs jours (~3 jours) jusqu'au niveau de fond en GEM (1.4 – 1.8 ng/m³) et en O₃ (40 -50 ppb). Une forte corrélation existe entre le GEM et l'ozone durant cet événement ; le coefficient de corrélation $r_{(GEM/O_3)}$ des données moyennées sur une heure du 28/04 à 8h00 au 03/05 16h00 est égal à $r=0.93$ ($n=126$). Durant cet AMDE, les teneurs en RGM piégé sont la plupart du temps non quantifiables, et ce même si les volumes prélevés sur certains échantillons, importants (~10 m³), font que la limite de détection est ~2 pg/m³ ($MDL_{RGM}=23$ pg). Seuls deux échantillons (sur une dizaine pris durant l'AMDE) aboutissent à des teneurs quantifiables (17 et 3 pg/m³). Les concentrations en PM observées restent elles en dessous de la limite de détection ($MDL_{PM}=18$ pg soit grossièrement entre 2 et 10 pg/m³ en fonction des volumes échantillonnés). Ces données ne montrent donc pas d'augmentation significative ni du RGM ni du PM lors de cet événement. Cette constatation nous amène à penser que cet AMDE est plutôt d'une nature non locale. Comme dans le cas de l'AMDE1 (non local) présenté dans l'article précédent (campagne à Ny-Ålesund au printemps 2003, article 3), les niveaux de particules atmosphériques sont très bas et aucune variation marquée de ces particules avec les variations de GEM et d'ozone n'a été observée. En particulier aucune corrélation entre les petites particules et le mercure ou l'ozone ne peut être mise en avant, à la différence des trois derniers AMDEs observés en 2003 et considérés comme locaux (article 3). Même si le seul argument satisfaisant qu'on puisse apporter est l'argument des niveaux de RGM et de PM, il nous semble plausible que cet événement soit plutôt un événement non local. Il peut être également intéressant d'examiner la température lors de cet événement. Parmi les résultats importants de l'article 3 figurait l'hypothèse que les basses températures pourraient jouer un rôle primordial en modifiant et « préparant » certaines surfaces actives, gouvernant ainsi l'existence ou non d'AMDEs. Lors de l'AMDE observé, la température diminue avec le mercure et l'ozone en passant de 3 à -3°C. Le fait que la diminution de température coïncide avec les diminutions de ces paramètres chimiques laisse à penser que cet événement caractérise l'arrivée d'une masse d'air plus froide, pauvre en mercure et en ozone du fait d'une réactivité chimique antérieure, de la même manière que la température avait chuté lors de l'arrivée d'une nouvelle masse d'air appauvrie en GEM et O₃ lors de l'AMDE1 de la campagne 2003. Ceci renforce donc l'idée que l'événement observé au printemps 2004, peu intense en ce qui concerne les diminutions des teneurs en O₃ et GEM,

serait la caractérisation d'une réactivité chimique qui aurait eu lieu loin du Svalbard et de notre site de mesures.

Reste que la température de -3°C atteinte lors de l'unique AMDE observé durant cette campagne est loin d'être aussi basse que les températures de -10 à -25°C mesurées lors de la campagne l'année précédente. D'une manière plus générale, la constatation d'une grande différence entre les évolutions des concentrations en GEM (et en ozone) lors de nos campagnes de 2003 et 2004 ne peut se faire sans constater également des différences très importantes de température entre les deux années. La figure III.2 illustre de manière flagrante ce propos.

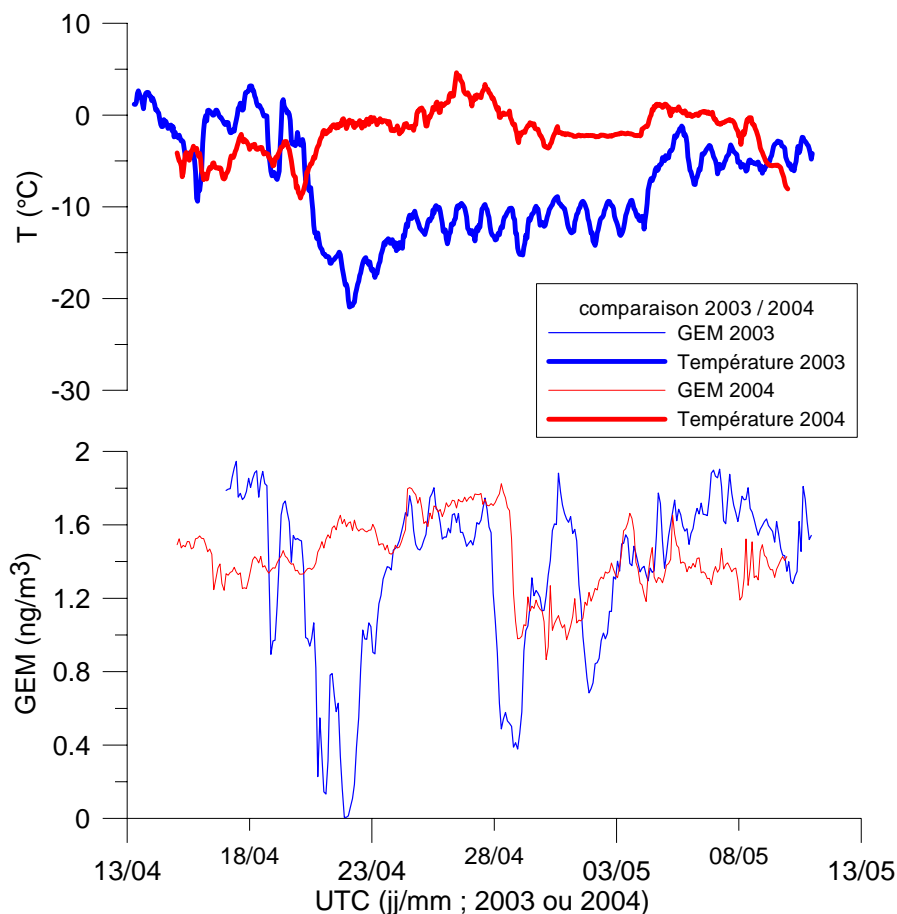


Figure III.2. Comparaison des températures de l'air ambiant ainsi que des évolutions de GEM pour les campagnes à Ny-Ålesund aux printemps 2003 et 2004.

La présomption de l'importance des basses températures pour que puissent se produire des AMDEs (article 3), se trouve encore renforcée par ces constatations. Depuis 2000 et le suivi systématique des espèces mercurielles et de l'ozone à Ny-Ålesund chaque printemps, c'est d'ailleurs la première fois qu'aucun AMDE exhibant des concentrations en GEM sous

les 0.5 ng/m^3 n'est observé. En effet, si nous avons pu observer en 2003 trois AMDEs admettant des concentrations $<0.5 \text{ ng/m}^3$, 6 (resp. 14, 1) AMDEs de ce type ont été mesurés à Ny-Ålesund en 2000 (resp. 2001, 2002) (Berg et al., 2003 ; Sommar et al., 2004 ; Berg, communication personnelle). Ceci est à rapprocher avec les températures anormalement élevées ce printemps 2004 : entre le 1^{er} avril et le 15 mai, la moyenne de la température de l'air ambiant était de -3.3°C (données fournies par l'institut polaire allemand AWI). Cette valeur est à comparer avec les températures moyennes pour la même période de -10.6°C en 2001, -8.9°C en 2002 et -10.1°C en 2003 (Berg, communication personnelle [données de température pour 2000 non disponibles]).

III.3.2. Résultats de la campagne à bord du RV Polarstern (été 2004)

Cette hypothèse sur l'importance des basses températures peut également être confortée par nos résultats de l'été 2004 sur l'océan arctique. Un des objectifs primordiaux de la campagne à bord du RV Polarstern était de suivre l'apparition ou non d'AMDEs en été, au milieu de la glace de mer. Si l'on savait qu'au niveau des bases côtières où les AMDEs arctiques sont généralement observés (i.e. Ny-Ålesund, Barrow, Alert, Station Nord, etc.) l'observation de ces événements cesse avec le printemps, la question se posait de savoir en été ce qu'il en était au milieu de l'océan arctique, à des latitudes encore plus élevées. Car rappelons que l'origine des AMDEs tiendrait en l'oxydation des ions Br^- (provenant des aérosols et sels marins) sur des surfaces gelées (e.g. glace de mer, banquise, neige, « frost flowers », nuages glacés, etc.), dont la plupart sont à priori présentes en été au milieu de l'océan arctique. Ainsi tout semblait réuni pour l'observation d'AMDEs soit plausible.

Durant quasiment six semaines (dont plus de trois semaines dans les glaces (du 24 juillet au 15 août) à plus de 82°N et jusqu'à 85°N ; cf. figure A.4 en annexe 4), le GEM et l'ozone ont été mesurés en continu. La figure III.3 montre les données de GEM acquises avec l'analyseur #085 tout au long de la campagne ainsi que la température de l'air. Aucun AMDE n'a été observé, ce qui peut être mis en parallèle avec une température relativement clémente, souvent autour de 0°C lorsque le navire est dans les glaces, hormis une période centrée autour du 9 août durant laquelle la température est légèrement plus basse (atteignant au minimum -5°C), sans pour autant atteindre des valeurs inférieures à -10°C .

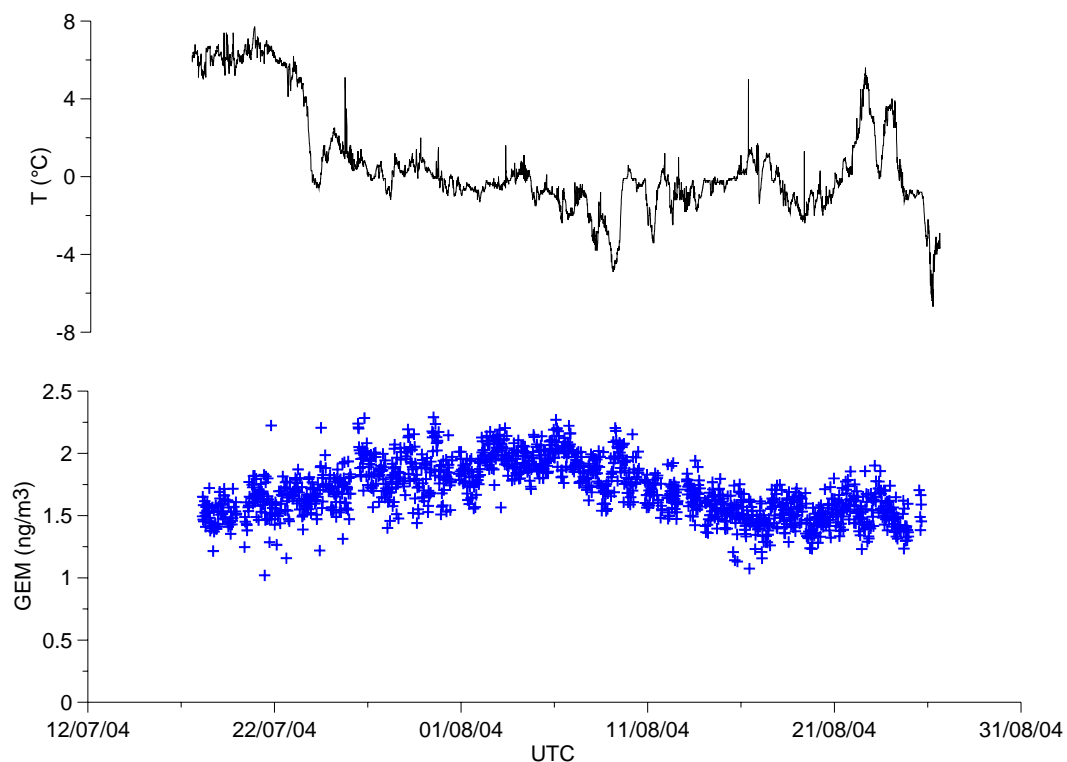


Figure III.3. Séries temporelles de la température et du GEM pour la campagne à bord du RV Polarsetrn en été 2004.

Sans en être la justification, cette température relativement élevée pourrait expliquer qu'aucun AMDE ne se soit produit. L'énergie lumineuse était présente en continue ; ainsi que les sels marins, la glace de mer, la neige en surface de la glace, les ouvertures d'eau de mer dans la glace (nécessaires à la formation de « frost flowers »), etc. Mais la formation de « frost flowers » ne se fait qu'à partir d'une couche saturée en vapeur d'eau qui ne se forme au dessus des ouvertures d'eau qu'en présence d'un fort gradient thermique entre l'eau de mer et l'atmosphère (e.g. Kaleschke et al., 2004). De surcroît la couche saturée en eau qui se forme lorsque la température atmosphérique est très froide est également à l'origine de formation de nuages (Gultepe et al., 2003). La température modifie également la microstructure de la neige et a un rôle considérable sur la surface spécifique des cristaux : toutes chose égales par ailleurs, les basses températures favorisent la formation de dendrites, cristaux dont la surface spécifique est importante (e.g. Legagneux et al., 2002). Par analogie, la formation de nuages glacés avec structures en dendrites ne peut s'effectuer qu'à de très basses températures.

Nos résultats sur les campagnes de 2004 à Ny-Ålesund et à bord du RV Polarstern, loin de contredire l'hypothèse du rôle primordial de la température énoncée dans l'article 3,

confortent la plausibilité de cette présomption. Reste que si elle semble plausible elle reste à ce jour non prouvée et ouvre ainsi des perspectives d'études à venir sur les AMDEs.

CHAPITRE IV. AMDEs et dépôts.

Si on ne peut envisager l'étude des AMDEs sans mesurer les espèces mercurielles dans l'atmosphère, mesurer ces mêmes espèces dans la neige (et en particulier dans la neige de surface) présente un intérêt certain pour y déceler d'éventuelles augmentations suite aux phénomènes d'AMDEs. En gardant bien sûr à l'esprit les remarques faites au chapitre I. Les concentrations en mercure dans les neiges arctiques sont de l'ordre du ng de mercure par L de neige fondue, c'est à dire sont à l'état de traces. Autant que la quantification des espèces mercurielles atmosphériques, l'estimation des teneurs en mercure dans les neiges polaires est un réel défi. Ce chapitre se propose de résumer les travaux que nous avons mis en œuvre d'un point de vue analytique afin de quantifier au mieux les concentrations en mercure dans les neiges récoltées lors de nos campagnes de terrain en Arctique. Puis il s'intéresse, à partir des données que nous avons pu obtenir, aux possibles dépôts d'espèces mercurielles en surface du manteau neigeux suite aux AMDEs observés.

IV.1. Mesure du mercure dans la neige

La méthode la plus courante pour mesurer les traces de ce métal est la génération de vapeur froide de mercure, son piégeage sur or (ou platine, ou argent) suivi d'une détection par spectrophotométrie. En somme l'équivalent de ce qui se fait pour la mesure du GEM dans l'air ambiant. Au laboratoire de Glaciologie et Géophysique de l'Environnement (LGGE) à Grenoble, nous avons à disposition un instrument couplant génération de vapeur froide et détection par absorption atomique commercialisé par la société PerkinElmer Inc. Une collaboration a été mise en place avec le département de sciences environnementales de l'université Ca'Foscari de Venise afin de développer une nouvelle méthode d'analyse du mercure dans la neige et de comparer les résultats obtenus sur les mêmes échantillons soit par génération de vapeur froide puis détection par spectrophotométrie, soit par cette nouvelle technique d'ICP-MS (Inductively Coupled Plasma Mass Spectrometry). Ce paragraphe présente le principe des deux méthodes avec tout d'abord le dispositif disponible à Grenoble, puis l'ICP-MS à travers l'article 4 intitulé « Direct determination of mercury at sub-picogram

per gram level in polar snow and ice by ICP-SFMS » et publié dans la revue *Journal of Analytical Atomic Spectrometry*.

IV.1.1. Principe des analyses effectuées à Grenoble

La mesure de traces de mercure dans des échantillons neigeux polaires nécessite un travail extrêmement rigoureux, mettant en jeu des protocoles visant à l'utilisation de matériel et de techniques ultra propres. Pour satisfaire à ces contraintes importantes, le LGGE possède une salle blanche utilisée uniquement pour des thématiques « métaux lourds » dont le mercure fait bien entendu parti. Lavage de matériel, traitement des échantillons, analyses : tout ce qui est réalisé au LGGE l'est dans cette salle blanche contenant 4 hottes à flux laminaire. Une description de l'ensemble de la salle blanche peut être trouvée dans Ferrari et al. (2000). C'est à l'intérieur de cette salle blanche que se trouve l'analyseur de mercure en phase aqueuse.

IV.1.1.1. Principe du FIMS

Le FIMS (Flow Injection Mercury System) est un appareil automatisé intégrant les étapes d'injection de l'échantillon, de génération de vapeur froide par traitement chimique puis détection par absorption atomique. Couplé à un module d'amalgamation, il permet la mesure de mercure en phase aqueuse avec une limite de détection de l'ordre de 1 pg/g (ou ~ 1 ng/L) avec ~20 mL d'échantillon par réplicat. Lors de nos travaux, les échantillons de neige ont été analysés avec un FIMS (FIMS-100, PerkinElmer Inc.) couplé à un module d'amalgamation entièrement automatisé (Amalgam System, PerkinElmer Inc.) permettant de la pré-concentration du mercure sur un piège fait d'or et de platine. La phase aqueuse à analyser et une solution de chlorure d'étain SnCl_2 sont pompées et mises en contact au niveau d'un réacteur, permettant la réduction du mercure divalent $\text{Hg}_{(\text{II})}(\text{aq})$ en $\text{Hg}^\circ_{(\text{aq})}$ sous l'action des ions Sn^{2+} . Le mercure élémentaire est entraîné par un flux d'argon bullant dans le réacteur et le $\text{Hg}^\circ_{(\text{g})}$ ainsi libéré est dirigé vers le piège Au/Pt. Après cette étape d'amalgamation, le piège est chauffé à 600°C pendant 30s, libérant le mercure qui est détecté dans la cellule optique. L'analyse du mercure se fait par absorption atomique à 253.7 nm.

La solution réductrice de chlorure d'étain est préparée en dissolvant dans un flacon téflon préalablement décontaminé (cf. ci-après la procédure de nettoyage des flacons) 11g de

$\text{SnCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ (RP Normapur pour analyses, VWR) dans un mélange de 920 mL d'eau ultra-pure (traitée aux UV et de résistivité $\rho > 18.0 \text{ M}\Omega \cdot \text{cm}$ à 25°C , produite par le couplage des systèmes Option 4 et Maxima de Elga LabWater, Veolia Water Systems) et 80 mL d'HCl 30% (HCl 30%, qualité Normatom ultra-pure, VWR). La pureté de cette solution vis à vis du mercure est conditionnée par l'utilisation d'un acide de très haute qualité (la gamme Normatom représentant chez VWR la gamme de pureté maximale ; l'utilisation d'acide chlorhydrique de qualité Normapur également commercialisé par VWR (gamme de pureté tout juste inférieure à la gamme Normatom), bien que « pour analyses de traces de mercure » s'est avérée être problématique). La qualité et la fraîcheur de cette solution influent de manière notable sur les analyses. Elle ne doit pas avoir été préparée depuis plus de deux jours et peut-être purifiée par dégazage sous flux d'argon ou, par facilité, être laissée environ 12 à 24 heures dans le flacon ouvert sous une hotte à flux laminaire de classe 100.

Selon la définition de Bloom et Creelius (1983), on nomme mercure réactif Hg_R le mercure divalent réductible par SnCl_2 . Bien que la réaction d'oxydoréduction $\text{Hg}^{2+} + \text{Sn}^{2+} \rightarrow \text{Hg}(0) + \text{Sn}^{4+}$ soit totale, la réduction du mercure divalent par SnCl_2 ne concerne qu'une part infime du mercure dans les échantillons naturels d'eau ou de neige. L'essentiel du mercure contenu dans ces échantillons n'est en fait pas affecté par ce procédé et on effectue généralement avant l'étape de réduction par SnCl_2 une étape de dissociation des complexes stables par traitement au BrCl puis neutralisation du BrCl en excès par une solution d'hydroxylamine NH_2OH . Le mercure alors analysable par réduction par SnCl_2 est souvent qualifié de « total » Hg_T ; on gardera en tête que ce « mercure total » n'est que le mercure « quantifiable après traitement au BrCl ». La solution de BrCl utilisée est préparée dans un flacon téflon préalablement décontaminé en dissolvant 1.1g de KBrO_3 (RP Normapur, VWR) et 1.5 de KBr (RP Normapur, VWR) dans 20 mL d'eau ultra-pure. Sous hotte aspirante (hors salle blanche) sont alors ajoutés avec précaution (du fait de la formation de $\text{Cl}_{2(g)}$ et $\text{Br}_{2(g)}$) 80 mL d'HCl (HCl 30%, qualité Normatom ultra-pure, VWR). Comme pour la préparation de la solution de SnCl_2 , la pureté de l'acide a un rôle prépondérant sur la pureté de la solution de BrCl finale. La solution d'hydroxylamine est préparée en dissolvant dans un flacon téflon décontaminé 30g de $\text{NH}_2\text{OH}, \text{HCl}$ (pour analyses de traces de mercure, Merck) dans 70g d'eau ultra-pure.

IV.1.1.2. Procédures de lavage de flacons

Comme nous l'avons signalé précédemment, l'analyse de traces de mercure nécessite l'utilisation de matériel ultra-propre. En particulier, les flacons destinés à contenir soit des échantillons, soit les solutions utilisées pour les analyses, soit des solutions standard, etc., doivent être décontaminés avant utilisation.

Après un dégraissage au chloroforme, les flacons sont placés successivement dans trois bains acidifiés et portés à 40-50°C. Les trois bains ont une acidité décroissante (10, 1 et 0.1%) et une pureté croissante (pour le premier bain un acide nitrique commercial (HNO₃ 69% RP Normapur pour analyses de traces de mercure, VWR) est utilisé, tandis que pour les deux suivants de l'acide nitrique distillé deux fois et fourni par le département de physique appliqué de l'université de Perth, Australie, est utilisé). Le séjour des flacons dans chaque bain est d'au moins une semaine. Avant et après chaque bain les flacons et leurs bouchons sont rincés abondamment à l'eau ultra-pure. Après le rinçage suivant le troisième bain, les flacons sont remplis d'eau ultra-pure acidifiée à 0.1% avec l'acide nitrique de Perth. Cette procédure de lavage empruntée à Boutron (1990) mise au point pour l'analyse de métaux lourds autre que le mercure, longue (plus de trois semaines), a été progressivement remplacée par une procédure d'environ une semaine décrite ci-dessous et mise au point avec des contrôles systématiques de la qualité des flacons après chaque étape. Elle a toutefois été utilisée lors de la première année des trois ans de travaux de thèse.

Pour la seconde procédure, les flacons, dégraissés à l'eau savonneuse puis rincés à l'eau du robinet, sont placés environ 4 jours dans le premier bain acidifié avec de l'acide nitrique commercial (bain à 10%). Cette étape peut-être abaissée à deux jours si le temps est un facteur limitant. Après rinçage à l'eau ultra-pure, ils sont placés dans un second bain acidifié à 1% avec de l'acide chlorhydrique commercial de très haute qualité (HCl 30%, qualité Normatom ultra-pure, VWR) pendant 48h. Puis après rinçage ils sont laissés sous hotte à flux laminaire remplis d'une solution contenant 0.5% en volume de la solution de BrCl préparée pour les analyses avec le FIMS pendant au moins deux jours. Cette solution est alors neutralisée avec la solution d'hydroxylamine (0.5% en volume) puis l'intérieur des flacons est rincé à l'eau ultra-pure, et les flacons sont conservés fermés une fois remplis d'une solution acidifiée au HCl (0.5% en volume) ou (si les échantillons qui y seront stockés sont destinés à être analysés après attaque au BrCl) remplis d'une solution contenant 0.5% en volume de la solution de BrCl. Cette procédure permet de décontaminer une série de flacons en une semaine, tout en obtenant des blancs d'aussi bonne qualité pour des flacons en téflon, voire

meilleurs lors de l'utilisation de flacons en polyéthylène (non conseillée) et en verre. Cette procédure, inspirée des recommandations d'un rapport de l'US EPA (1999), est toutefois plus poussée que la procédure de lavage proposée dans ce rapport afin de s'assurer d'une qualité maximale des blancs de lavage. La vérification d'un blanc de lavage s'effectue également selon les recommandations de l'US EPA (1999) en analysant la solution acidifiée ou additionnée de BrCl après qu'elle soit restée au moins 24h au contact du flacon lavé. Les blancs étaient en dessous des blancs de terrain, proches voire égaux des blancs des instruments. Une fois lavés, pour le transport hors salle blanche, les flacons sont placés dans deux sacs en polyéthylène hermétiquement clos.

Notons enfin qu'en plus des flacons, tout le matériel utilisé (e.g. fioles, embouts de pipettes, spatules, béchers, éprouvettes, etc.) est préalablement décontaminé à l'acide (en utilisant une acidité décroissante et une pureté croissante).

IV.1.1.3. Préparation et analyse des échantillons

Le prélèvement d'échantillons de neige sur le terrain s'effectue avec le maximum de précautions afin d'éviter une quelconque contamination de l'échantillon. Le port de combinaison intégrale non émissive de poussières et l'utilisation de gants en polyéthylène neufs sont de rigueur. Les flacons pour la collecte sont sortis de leurs sacs immédiatement avant l'échantillonnage et sont replacés immédiatement dans les deux sacs refermés hermétiquement, puis sont stockés au congélateur avant d'être rapatriés sans rupture de la chaîne du froid.

Avant leur analyse avec le FIMS, ils sont fondus à température ambiante en salle blanche sous hotte à flux laminaire puis traités par 0.5% (en volume) de la solution de BrCl. L'action du BrCl est laissée au moins 24h. Des tests de stabilité des concentrations en mercure (tests effectués sur cinq échantillons avec une analyse par jour sur une semaine) des échantillons ainsi fondus et traités au BrCl ont été réalisés avec le FIMS, montrant une grande stabilité des échantillons. Une demi-heure avant analyse, l'excès de BrCl (qui se voit aisément du fait de la coloration jaune persistante) est neutralisé par un ajout de 0.5% en volume de la solution d'hydroxylamine, ce qui provoque la disparition de cette coloration. On laisse agir pendant ~1/2 heure en prenant soin d'agiter ; l'échantillon est alors prêt à être analysé par le système couplant le FIMS et l'amalgameur. Le nombre de réplicats effectués avec chaque échantillon dépend bien entendu de la quantité d'échantillon disponible ; avec des réglages

permettant d'atteindre une limite de détection de l'ordre de 1 pg/g, 20 mL d'eau issue de la fonte de l'échantillon neigeux sont nécessaires pour effectuer un réplikat.

Chaque jour, une calibration du système FIMS-amalgameur est effectuée avec au minimum 4 solutions standard fraîchement préparées. Les solutions standard sont préparées à partir d'une solution étalon à 1g/L (solution standard mono élément à 1g/L en mercure pour absorption atomique, Spex CertiPrep, certifiée par le NIST (National Institute of Standards and Technology), USA). A partir de cette solution est préparée une solution S_A à 4 mg/L stabilisée avec l'ajout de 0.5% en volume de la solution de BrCl, stable jusqu'à la date d'expiration de la solution étalon commerciale (US EPA, 1999). A partir de S_A , une solution S_B à 8 µg/L stabilisée avec l'ajout de 0.5% en volume de la solution de BrCl est préparée. A cette concentration, la stabilité de la solution est d'un mois (US EPA, 1999). A partir de cette solution S_B sont préparées quotidiennement des solutions standard. La première étape consiste à préparer, juste avant leurs analyses, des solutions à 8, 16 ou 40 ng/L, stabilisées au BrCl. Ces dernières sont utilisées pures ou diluées (par pesée, avec de l'eau ultra pure traitée au BrCl) pour la calibration. La droite de calibration est alors calculée à l'aide de la méthode des moindres carrés sans pondération. Les seuils de décision, limites de détection et incertitudes sur les concentrations obtenues sont estimés selon les calculs spécifiques aux analyses de traces exposés par Neuilly (1996). La limite de détection variait selon les conditions (qualité des réactifs –e.g. SnCl₂ et BrCl-, qualité du piège qui s'use sous l'effet du chauffage à 600°C (US EPA, 1999) et du fait de la présence de traces de brome et de chlore arrivant au piège (US EPA, 1999)) entre 0.8 et 3.1 pg/g (en étant le plus souvent aux alentours de 1.5 pg/g).

Afin de vérifier qu'il n'y ait pas de problème de matrice, plusieurs tests d'ajouts dosés ont été effectués. La méthode des ajouts dosés, bien que peu précise, permet en effet de s'affranchir des problèmes de matrice. Sur trois échantillons, les résultats des analyses par l'analyse directe (i.e. introduction dans le FIMS de la solution issue de la fonte de l'échantillon traitée par BrCl) et la méthode des ajouts dosés donnent des valeurs très proches. Ainsi, on peut raisonnablement supposer que l'on n'a pas de problème de matrice lorsque l'on analyse nos échantillons fondus selon la méthode directe, et c'est cette méthode qui a par suite été préférée du fait de sa précision accrue et de sa facilité d'exécution.

IV.1.2. Principe de l'ICP-SFMS

Outre le FIMS qui nous permettait d'analyser nos échantillons, une nouvelle méthode d'analyse du mercure dans la neige par ICP-SFMS (Inductively Coupled Plasma Sector Field Mass Spectrometry) a été mise en place au département de sciences environnementales de l'université Ca'Foscari de Venise. Le but étant à terme de comparer les résultats obtenus par les deux techniques. Car étant données les difficultés inhérentes à la mesure des teneurs en mercure dans la neige, nous tenions à effectuer de manière systématique nos analyses sur les échantillons récoltés en Arctique à l'aide de différentes techniques pour en établir les limites.

IV.1.2.1. Présentation de l'article 4

L'article suivant intitulé « Direct determination of mercury at sub-picogram per gram level in polar snow and ice by ICP-SFMS », publié dans le volume 19 de la revue *Journal of Analytical Atomic Spectrometry* détaille la méthode développée à Venise. Il présente la technique, qui permet d'analyser le mercure à partir d'un volume réduit (~1 mL), tout en atteignant des limites de détection de l'ordre de 0.5 pg/g. La précision des mesures est estimée aux alentours de 15% (sauf pour les échantillons dont les teneurs sont proches de la limite de détection pour lesquels la précision chute à ~50%). La technique est alors appliquée à l'analyse d'échantillons de neige et de glace polaires provenant du Canada, du Svalbard et de l'Antarctique. En dernier lieu, une comparaison entre les résultats obtenus par le FIMS et par ICP-SFMS sur 25 échantillons de neige de surface prélevés au Svalbard est effectuée. Même s'ils montrent la même tendance, certaines différences apparaissent entre les résultats donnés par les deux techniques, différences pour lesquelles quelques explications sont avancées.

IV.1.2.2. Article 4

Direct determination of mercury at the sub-picogram per gram level in polar snow and ice by ICP-SFMS†

F. A. M. Planchon,^a P. Gabrielli,^{b,c} P. A. Gauchard,^b A. Dommergue,^b C. Barbante,^{*a,c} W. R. L. Cairns,^a G. Cozzi,^c S. A. Nagorski,^b C. P. Ferrari,^{b,d} C. F. Boutron,^{b,e} G. Capodaglio,^c P. Cescon,^{a,c} A. Varga^c and E. W. Wolff^f

^a*Institute for the Dynamics of Environmental Processes-CNR, University of Venice, Ca' Foscari, Dorsoduro 2137, 30123 Venice, Italy. E-mail: barbante@unive.it; Fax: 39-041-2578549; Tel: +39-041-2348942*

^b*Laboratoire de Glaciologie et Géophysique de l'Environnement du C.N.R.S., 54, rue Molière, Boîte Postale 96, 38402 Saint Martin d'Hères, France*

^c*Department of Environmental Sciences, University of Venice, Ca' Foscari, Dorsoduro 2137, 30123 Venice, Italy*

^d*Polytech Grenoble, Université Joseph Fourier de Grenoble (Institut Universitaire de France), 28 Avenue Benoît Frachon, B. P. 53, 38041 Grenoble, France*

^e*Unité de Formation et de Recherche de Physique et Observatoire des Sciences de l'Univers, Université Joseph Fourier de Grenoble (Institut Universitaire de France), Boîte Postale 68, 38041 Grenoble, France*

^f*British Antarctic Survey, High Cross, Madingley Road, Cambridge, United Kingdom CB3 0ET*

Received 23rd February 2004, Accepted 20th May 2004
First published as an Advance Article on the web 22nd June 2004

An analytical method for the direct determination of mercury (Hg) in polar snow and ice cores and surface snow based on inductively coupled plasma sector field mass spectrometry (ICP-SFMS) has been developed. Various Hg isotopes, such as ¹⁹⁹Hg, ²⁰⁰Hg, ²⁰¹Hg and ²⁰²Hg, appear to be free of polyatomic interferences in such matrices and allow the measurements to be made in low resolution mode, leading to high sensitivity. Ultra-low concentration Hg standards (from 1.5 to 20 pg g⁻¹) were used for the calibration of the Thermo Finnigan MAT Element2, and a detection limit as low as 0.18 pg g⁻¹ was achieved using ²⁰²Hg. Ultra-clean procedures used from field sampling to final laboratory analysis show no significant blank contributions and appear suitable for the reliable determination of Hg at ultra-low concentrations. Precision of the Hg measurements was estimated to be 15% in terms of relative standard deviation on five replicates and accuracy was checked with an analytical reference material (102% recovery). Hg concentrations in surface snow samples from the Northern Hemisphere collected in the Canadian Arctic and in Svalbard (Norway) show high variability (1.2–32.0 pg g⁻¹). In Antarctica, Hg was determined in different ice core sections from Dome C, spanning the last 18 000 years BP (range from 0.7 to 3.2 pg g⁻¹), and in snow samples from Coats Land covering the last 150 years (range from 0.2 to 16.1 pg g⁻¹).

Introduction

Due to its pronounced toxicity and possible adverse effects on ecosystems and human health, mercury (Hg) is widely considered to be among the highest priority environmental pollutants of continuing global concern.^{1–3} Unlike other trace metals that are associated with aerosols, Hg occurs in the atmosphere predominantly as a long-lived gaseous specie that can be subjected to long-range transport and to inter-hemispheric mixing.^{4–6} A subject of continuous debate is how anthropogenic sources contribute to the global atmospheric Hg burden and are responsible of a large atmospheric pollution.

Environmental atmospheric archives and especially the Hg record within well-preserved snow and ice layers from the Antarctic and Greenland ice caps may provide answers to such questions as well as some important information on the polar chemistry of Hg. However, few reliable data presently exist on the occurrence of Hg in snow and ice from the polar regions over the last few centuries, mainly because most studies on the topic were substantially plagued by contamination problems

during field sampling and/or laboratory analysis. For Greenland, only one reliable time series covering a forty year record from 1949 to 1989 is available.⁷ For Antarctica, the only existing data consist of a comparison between surface snow samples dated from 1982 to 1984 with ice dated from the Holocene and the Last Glacial Maximum (LGM),^{8,9} and snow pit samples up to 4.6 m in depth collected in the late 1980s.^{10,11} Though these results cannot be used to assess a temporal evolution of Hg deposition since the beginning of the industrial era, they have clearly demonstrated that stringent ultra-clean procedures, such as the one developed for lead determination by Boutron and Patterson,¹² in 1986, need to be applied for the reliable determination of Hg at the picogram per gram level in polar snow and ice. Ultra-clean procedures aim to avoid and control all the contamination sources along the entire analytical protocol, from field sampling to laboratory analysis.^{13–15} Also necessary is the use of ultra-sensitive analytical techniques to detect such low concentration levels.

The determination of Hg at ultra-low levels in ice and snow from polar and high altitude regions is commonly carried out using cold vapour generation coupled with ultra-sensitive detectors such as atomic fluorescence spectrometry (CV-AFS),^{16,17} atomic absorption spectrometry (CV-AAS)¹⁵ and,

† Presented at the 4th International Conference on High Resolution Sector Field ICP-MS, Venice, Italy, October 15–17, 2003.

more recently, with inductively coupled plasma mass spectrometry (CV-ICP-MS).¹⁸ Using these methods, elemental Hg vapour is detected following the reduction of the various Hg species. These techniques allow the mercury vapour to be easily separated from the sample matrix because of its low vapour pressure, and detection limits at the sub-picogram per gram level can be achieved using preconcentration systems such as double two-stage gold amalgamation.^{16,17,19}

However, cold vapour generation has some general disadvantages. Sample preparation is time-consuming as it includes dissociation of stable Hg associations using bromine chloride (BrCl), neutralisation of free halogens with hydroxylamine (NH₂OH) and reduction with stannous chloride (SnCl₂), and large sample volumes are required for a single analysis. Moreover, for ultra-low concentration levels, complex blank determinations are required in order to get reliable data. Finally, the sample preparation does not allow a multi-elemental determination of other trace metals.

Over the past few years, new analytical methods, especially those based on ICP-MS, have been developed for the determination of mercury. It has been shown that direct analysis of Hg is possible in several environmental matrices, such as drinking water, solid samples and biological fluids, and by choosing interference free isotopes such as ²⁰²Hg, detection limits in the range of sub-ng g⁻¹ levels could be achieved with a quadrupole mass spectrometer.^{20,21} Developments using ICP-MS instruments have also been made in terms of Hg speciation analysis. By coupling multi-capillary gas chromatography with ICP-time-of-flight mass spectrometry (MCGC-ICP-TOFMS),²² ultra-trace determination of Hg²⁺ and methylated mercury compounds at the sub-pg g⁻¹ and at the fg g⁻¹ levels, respectively, has been made possible in several environmental matrices, especially in ice and snow from polar regions.²³ However, this technique requires complex sample preparation based on the derivatization of mercury species with tetraethyl borate, and has similar drawbacks as those for cold vapour techniques.²²

Inductively coupled plasma sector field mass spectrometers (ICP-SFMS) have proved to be among the most sensitive detectors commercially available, allowing detection limits down to pg g⁻¹ and even to fg g⁻¹ concentration levels for numerous trace metals. For ice and snow samples, ICP-SFMS has been successfully applied to the multi-elemental determination of numerous trace elements^{14,24} but not yet to the direct determination of total concentrations of Hg.

Analysis of snow and ice from the polar regions is one of the most straightforward applications of ICP-SFMS, mainly because the matrix is one of the purest present on the Earth. Because dust, organic matter and ions occur at very low levels, matrix interferences are minimal, and Hg in snow and ice samples can be analysed directly in the same way as other trace elements without any complex pre-treatment. Moreover, Hg isotopes occur in the high mass range from 196 to 204 without any major interferences. This allows the measurements to be done using low mass resolution settings, with the highest ion transmission to the detector.

In this study, we present recent analytical developments in the direct determination of Hg in polar snow and ice at ultra-low concentration levels down to sub-pg g⁻¹. We describe the ultra-clean procedures required, instrumental parameters and optimisation of the instrument, calibration, and quality control for the analysis. Finally, we present some results obtained in different snow and ice samples from Antarctica, Svalbard (Norway) and the Canadian Arctic.

Experimental

Samples description

For the Northern Hemisphere, Hg was determined in snow samples from two sampling sites. The first one is located in

Ny-Alesund (Svalbard, Norway). Twenty-eight samples were available for this study, including 25 surface snow samples collected daily from mid-April 2003 to mid-May 2003 and 3 snow pit samples collected from the surface to 45 cm depth. The second sampling site is located in Kuujuarapik (Canada), from where 6 snow pit samples collected in April 2002 from the surface to 60 cm depth were analysed. Descriptions of the sampling procedures can be found elsewhere.^{24,25}

For the Southern Hemisphere, the samples come from two sampling sites. The first one is located in Coats Land (Antarctica). The samples were collected as snow blocks (~40 × 30 × 33 cm) from the wall of a clean, hand dug pit from the surface to 8.3 m depth and as snow core sections drilled from the base of the pit (8.3 m depth) to 16.3 m depth. A detailed description of the clean field sampling operations can be found elsewhere.¹⁴ In this study, we determined Hg concentrations in 160 samples from Coats Land covering the years 1834–1991. The second sampling site is situated in central East Antarctica at the French–Italian base of Dome C. Seven ice core sections retrieved by deep drilling operations in the framework of the international program EPICA from 152 m to 594 m depth covering the period from 3500 to 18 000 years BP were analysed.

Ultra-clean procedures

Because many previous studies have been plagued by major contamination problems, rigorous ultra-clean protocols have to be applied for state of the art ultra-low determinations of Hg and other trace metals in polar snow and ice. From field sampling to laboratory analysis, any sources of contamination must be avoided and controlled to reduce the blank contribution as much as possible.

For such investigations, clean room working conditions are required. Preparation of sampling equipment, production of ultra-pure water, cleaning of labware, aliquoting and acidification of samples were done in a class 10000 clean room equipped with class 100 laminar flow clean benches in the Laboratory of Glaciology and Geophysics of the Environment (LGGE) in Grenoble (France). Detailed descriptions of the clean laboratory facility in LGGE can be found elsewhere.^{13,15}

The meticulous cleaning procedure is especially important for materials that come into direct contact with snow and ice samples, and the precautions necessary for Hg are the same as those required for other trace elements. Field sampling equipment, decontamination material and low density polyethylene (LDPE) storage bottles followed a strict acid cleaning procedure. It consisted of a five-step protocol over three weeks, in which after an initial degreasing with chloroform, the materials were soaked successively in three hot acid baths (*t* = 40 °C) of decreasing acidity (from 10% to 0.1% HNO₃) and of increasing purity in terms of trace metals from commercially available Merck Suprapur nitric acid to double distilled ultra-pure nitric acid. The ultra-pure double distilled nitric acid was obtained from the Department of Applied Physics of Curtin University of Technology in Perth, Australia (Professor K. Rosman). Between each acid bath, all materials were extensively rinsed with ultra pure water (Maxy, Inc., La Garde, Var, France). Finally, the different bottles were filled with a storage solution of 0.1% double distilled HNO₃ until their use.

Also of major importance is obtaining clean snow and ice samples. Procedures vary depending on the types of samples. For surface snow and shallow pits, it is possible to directly collect clean samples. Field collection is conducted by operators wearing full clean room clothes and polyethylene gloves with acid cleaned equipment.

For deeper samples, such as snow blocks and snow and ice cores that are retrieved from polar ice caps and high altitude glaciers, clean procedures become difficult to comply with for technical reasons. Pit sampling, drilling operations, handling

and storage can greatly contaminate the outer part of the samples, as has been shown for Pb,¹² V, Cu and Ba¹⁴ for example. To obtain reliable data, it is necessary to conduct a decontamination procedure which consists of the mechanical removal of the external contaminated layers before sub-sampling the most internal part of the snow block and snow and ice core sections. A detailed description of the procedures carried out in a cold room ($t = -15\text{ }^{\circ}\text{C}$), under a laminar flow clean bench for snow blocks and snow and ice core sections, can be found elsewhere.^{14,26}

Once the field collection and/or mechanical decontamination were completed, samples were brought back to the laboratory in double acid clean LDPE bags and kept frozen. The aliquotation was done after melting at room temperature, inside a class 100 laminar flow clean bench. For the analysis of mercury by ICP-SFMS, aliquots were transferred into 15 ml LDPE ultra-clean bottles, acidified to 1% with ultra-pure double distilled nitric acid and kept frozen until the analysis.

Instrumentation

A Thermo Finnigan MAT Element2 (Thermo Finnigan MAT Instrument, Bremen, Germany) ICP-SFMS was used for the analytical determination at the Department of Environmental Science (DES) of the University Ca'Foscari of Venice. The instrument has the capability to work in three different resolution settings. However, in the analysis of Hg, only low resolution mode (LRM) with $m/\Delta m$ (10% valley definition) of ~ 300 , was used.

The sample introduction area of the instrument is located inside a class 100 laminar flow clean bench in order to prevent any contamination during the analysis. The sample is transferred from a 15 ml ultra clean LDPE bottle with a polyfluoroethylene (PFE) Teflon capillary tube connected to a $100\text{ }\mu\text{l min}^{-1}$ polyfluoroacetate (PFA) microflow nebuliser (Elemental Scientific, Inc., Omaha, NE, USA). The sample is nebulised in self-aspirating mode into an acid cleaned double-pass PFA spray chamber maintained at room temperature before entering the plasma torch.

Of utmost importance for the reliable determination of Hg at the sub-pg g^{-1} levels is the cleanliness of the sample introduction system. This is accomplished using a 5% ultra pure nitric acid solution prepared with ultra-pure ELGA water (Purelab Ultra, Elga, High Wycombe, UK) produced at the DES. To ensure the good cleanliness of the introduction system, ²⁰²Hg is monitored in continuous acquisition mode and the cleaning solution is nebulised until the background Hg levels are stabilised at minimal values around 800 counts per second (cps).

The instrumental conditions and measurement parameters, used in this study, are reported in Table 1. Mass calibration was carried out weekly with a 1.0 ng g^{-1} multi-element solution (Li, B, Na, Sc, Fe, Co, Ga, Y, In, Rh, Ba, Lu, Tl, U) in the three resolution modes. For LRM, no mass drift was observed during the measurement session.

Optimisation of the sensitivity was carried out daily using a 1.0 ng g^{-1} solution of indium (In) prepared from a $1000\text{ }\mu\text{g ml}^{-1}$ mono-elemental solution (certified standard from CPI International, USA) with ultra-pure ELGA water and acidified at 0.5% with ultra-pure nitric acid. We adjusted the tuning parameters such as the torch position and the gas flow rates, essentially the sample gas and the additional gas, to obtain maximum signal response and short/long term signal stability. By working with a nebuliser in self-aspirating mode, the additional gas improves aerosol transport to the plasma torch and greatly improves the sensitivity. Typically, the average intensity range obtained for a 1 ng g^{-1} In solution was from 0.9×10^6 up to 1.2×10^6 cps. During the measurements, sensitivity variations were checked after 10 samples (each hour) and were shown to be less than $\pm 10\%$.

Table 1 Instrumental conditions and measurement parameters for the Thermo Finnigan Element II used for the determination of Hg

| | |
|--|---|
| Forward power | 1160 W |
| Gas flow rates | |
| Cool | 11.1 l min^{-1} |
| Auxiliary | $0.9\text{ }1.0\text{ l min}^{-1}$ |
| Sample | Optimised to obtain maximum signal intensity |
| Additional | Optimised to obtain maximum signal intensity |
| Sample uptake rate | $100\text{ }\mu\text{l min}^{-1}$ |
| Washing time | 3 min |
| Take up time | 30 s |
| Internal standards | ⁴⁰ Ar/ ⁴⁰ Ar signal was continuously monitored |
| Ion sampling depth | Optimised to obtain maximum signal intensity |
| Ion lens settings | Optimised to obtain maximum signal intensity |
| Acquisition mode | E-scan; electric scanning over small mass range |
| Resolution achieved | Low ($m/\Delta m \approx 300$) |
| Doubly charged ion formation | $\text{Ba}^{2+}/\text{Ba}^+ = 0.03$ |
| Selected isotopes | LRM: ¹⁸² W, ¹⁹³ Hg, ²⁰⁰ Hg, ²⁰¹ Hg, ²⁰² Hg |
| Settling time | 300 ms |
| Dwell time per acquisition point | 10 ms |
| Total acquisition time | 0.5 s per mass segment and scan |
| No. of acquisition points per mass segment (sample per peak) | 50 |
| Run and passes | LRM: 8 8 |
| Acquisition window (%) | 80 100 |
| Search window (%) | LRM: 100 |
| Integration window (%) | LRM: 40 |

Results and discussion

Selection of isotopes

Hg has seven stable isotopes with nominal masses ranging from 196 to 204; we have chosen the four most abundant isotopes (¹⁹⁹Hg, ²⁰⁰Hg, ²⁰¹Hg and ²⁰²Hg). The different isotopic abundances are reported in Table 2. For such high masses, no major spectral interferences exist so it is theoretically possible to acquire Hg isotopes in LRM. However, matrix interferences need to be carefully checked to ensure the accurate determination of mercury. Polar snow and ice are perhaps one of the purest matrices that can be found on Earth. More than 99.99% of their composition is water, and the major

Table 2 Abundances of Hg isotopes analysed in this study and potential polyatomic interferences that could affect the determination of Hg

| Analyte | Abundance (%) | Potential interference | | Required resolution |
|-------------------|---------------|-----------------------------------|----------------------------|---------------------|
| | | Species | Abundance ^a (%) | |
| ¹⁹⁹ Hg | 16.87 | ¹⁸³ W ¹⁶ O | 14.25 | 8609 |
| | | ¹⁸¹ Ta ¹⁸ O | 0.20 | 9431 |
| | | ¹⁸² W ¹⁷ O | 0.01 | 9513 |
| ²⁰⁰ Hg | 23.10 | ¹⁸⁴ W ¹⁶ O | 30.57 | 8907 |
| | | ¹⁸² W ¹⁸ O | 0.05 | 9559 |
| | | ¹⁸⁴ Os ¹⁶ O | 0.02 | 9573 |
| | | ¹⁸³ W ¹⁷ O | 0.01 | 10 557 |
| ²⁰¹ Hg | 13.18 | ¹⁸⁵ Re ¹⁶ O | 36.98 | 8970 |
| | | ¹⁸⁴ W ¹⁷ O | 0.03 | 9620 |
| | | ¹⁸³ W ¹⁸ O | 0.01 | 9944 |
| ²⁰² Hg | 29.86 | ¹⁸⁶ Os ¹⁶ O | 1.64 | 9236 |
| | | ¹⁸⁶ W ¹⁶ O | 28.57 | 9463 |
| | | ¹⁸⁴ W ¹⁸ O | 0.06 | 9842 |
| | | ¹⁸⁵ Re ¹⁷ O | 0.01 | 10 902 |

^a For polyatomic species calculated as the product of the natural abundance of each isotope divided by 100.

species that occur at the ng g^{-1} levels are derived mainly from sea salt aerosols, oceanic biogenic activity and wind blown dust particles. Polyatomic interferences by compounds such as Ta, Re and W oxides (Table 2) that could affect measurements of Hg are unlikely to occur. Considering the crust as the major source for these metals (Me), theoretical estimations of expected concentrations (based on Me/Al mass ratios found in the mean continental crust²⁷) to be found in snow and ice indicate extremely low abundances. Moreover, oxide formation is proved to be very low (less than 0.1% with the introduction system used), and hence these interferences can safely be discounted. To fully verify these findings, we have analysed one tungsten isotope (^{182}W) at the same time as the Hg isotopes and it appears that average intensities of W are at least one order of magnitude lower than Hg. Therefore W interferences can be neglected.

Calibration of the instrument, detection limits, precision and accuracy

Considering the relatively simple matrix of the samples, the possible contamination introduced from using internal standard additions and the rather low sample volume available (<5 ml), an external calibration method of the ICP-SFMS was applied for Hg quantification. Ultra-low concentration Hg standards were prepared from serial dilutions of a mono-elemental Hg solution at $1000 \mu\text{g ml}^{-1}$ (CPI International, Santa Rosa, CA, USA) under ultra-clean conditions. The standards, with a final concentration range from 1.5 to 20 pg g^{-1} , were acidified at 1% with ultra-pure double distilled nitric acid. Linear calibration curves were obtained for ^{202}Hg ($y = 111x + 780$; $r^2 = 0.998$), ^{201}Hg ($y = 48x + 341$; $r^2 = 0.999$), ^{200}Hg ($y = 87x + 603$; $r^2 = 0.999$) and ^{199}Hg ($y = 60x + 457$; $r^2 = 0.998$) (where y is expressed in cps and x in pg g^{-1}). During the calibration of the instrument and between each standard, measurement of the background level was performed with ultra-pure water acidified at 1% (ultra-pure double distilled nitric acid) to check the memory effect of the introduction system. It was found that a three minute washing time was necessary after running a 20 pg g^{-1} Hg standard to retrieve the original background.

Fig. 1 presents an example of the temporal evolution of a 20 pg g^{-1} Hg standard prepared in ultra-clean LDPE bottles. It can be seen that ultra-low Hg standards are unstable and that half of the concentration can be lost within 6 hours. This situation has been observed in different ultra-low standards within a few hours after their preparation. The features observed in Fig. 1 reflect strong Hg adsorption onto the walls of the ultra clean LDPE bottles. To prevent this Hg loss, which can significantly alter the sample quantification, ultra-low Hg standards as well as the Hg mother solutions at 1 ng g^{-1} and 100 ng g^{-1} were freshly prepared each day. The final dilutions from the 1 ng g^{-1} Hg solution were performed inside the clean

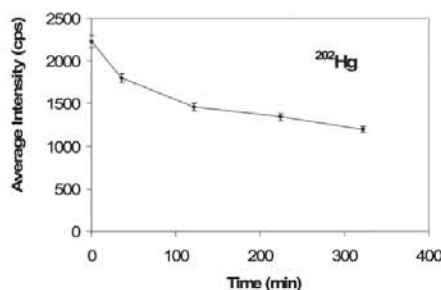


Fig. 1 Temporal evolution of the measured average intensity (cps) for a 20 pg g^{-1} Hg standard solution.

sample introduction area of the instrument just before the analysis. The stability of Hg concentrations in the samples is discussed separately in a following section.

Detection limits of Hg were calculated using each isotope as three times the standard deviation of the blank,²⁸ and are 0.18 pg g^{-1} , 0.51 pg g^{-1} , 0.22 pg g^{-1} and 0.33 pg g^{-1} when using ^{202}Hg , ^{201}Hg , ^{200}Hg and ^{199}Hg , respectively.

The precision of the measurements was estimated from the results obtained from five replicates of several snow and ice samples. Although the instrumental relative standard deviation (RSD) is low (range from 1 to 5%), the uncertainty associated with the samples depended on the measured concentration levels. For samples with a concentration above 1.5 pg g^{-1} , the RSD was around 15%, but for lower concentrations, close to the detection limit, the RSD increased to values around 50%.

As an accuracy check, we analysed an analytical reference material with a Hg content of $170.4 \pm 38.4 \text{ pg g}^{-1}$ (National Water Research Institute, Environment Canada) stabilised with 0.05% potassium dichromate and acidified at 1% with sulfuric acid. The analyses of NWRI reference material performed by ICP-SFMS show excellent recoveries with a measured concentration of $174 \pm 12 \text{ pg g}^{-1}$ for 3 replicates.

Procedural blanks and cleanliness of the samples

To obtain reliable data on Hg in ice and snow samples, it is of primary importance to evaluate the procedural blanks associated with the sample preparation procedure. This evaluation is done in a variety of ways depending on the types of samples being considered.

For surface snow samples, the overall blank contribution was evaluated using an artificial sample. For this purpose, an acid cleaned LDPE bottle was filled with ultra-pure water and then followed the same procedural steps (handling, transport, storage, melting and acidification) as a true sample. The comparison between the artificial sample and the reference water gives the total blank contribution. Analysis of the reference ultra-pure water (produced in LGGE) used to make the artificial sample showed an Hg concentration of $1.3 \pm 0.5 \text{ pg g}^{-1}$ and no significant difference is observed when compared to the artificial sample ($1.4 \pm 0.4 \text{ pg g}^{-1}$). This indicates that procedural blanks for the surface snow samples can be neglected and hence no blank subtraction was applied.

For other samples that needed to be decontaminated using the chiselling technique, we used an artificial ice core to evaluate the procedural blanks. The artificial ice core was produced by freezing ultra-pure water in an ultra-clean Teflon tube which was then processed using exactly the same procedure as for other ice or snow cores.²⁶ Fig. 2 shows Hg concentrations measured in an artificial ice core produced with ultra-pure water produced and decontaminated at the LGGE (Grenoble, France). It can be seen that the concentrations

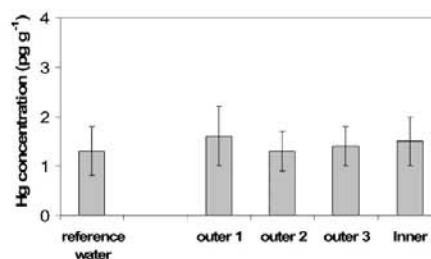


Fig. 2 Measured Hg concentrations in an artificial ice core and in the reference water (ref water). Outer 1-3 refer to the three successive veneer layers taken from the outside (outer 1) toward the centre of the core; inner refers to the remaining cylindrical part of the ice core.

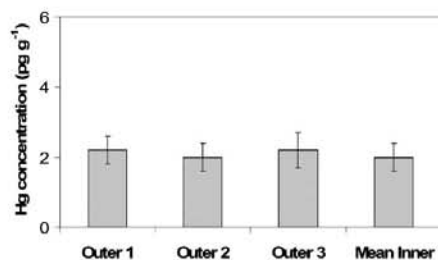


Fig. 3 Measured Hg concentrations from the exterior (outer 1) towards the central part of a snow block (dated from 1942–1944) collected in Coats Land (Antarctica) from the wall of an ultra-clean hand-dug pit. Mean inner refers to the mean of six individual sub-samples taken from the innermost part of the block.

measured in the artificial ice core are close to the reference water and surprisingly even the most external part (outer 1) that was subjected to handling and to direct contact with an LDPE acid cleaned bag did not exhibit any Hg contamination. Considering the uncertainties associated with Hg measurements, no significant blank is observed for the decontamination procedure. As for surface snow samples, no blank subtraction was applied for ice and firn core samples.

Even though the sample preparation did not introduce a significant Hg contribution, it was also important to check the effectiveness of the decontamination procedure carried out on real ice and snow samples. Fig. 3 shows an example of a concentration profile obtained from the exterior towards the centre of a snow block (dated from 1942–1944), collected from the wall of an ultra-clean hand-dug pit in Coats Land (Antarctica). It is evident that no significant contamination was present on the outside of the snow block; moreover, the trimming of successive outer layers and the sub-sampling of the internal part using ultra-clean protocols did not contaminate the Antarctic snow. This suggests that the measured Hg concentrations represent the genuine Hg levels in Antarctic snow. Such results have also been observed in snow and ice cores processed using the same procedure. Even ice core sections retrieved by deep drilling operations do not show heavy contamination on the outer most part.

For snow blocks, a detailed sub-sampling procedure on a centimetric scale was carried out to examine short term variations (inter/intra annual). To ensure the cleanliness of this procedure, we compared Hg concentrations measured in different pairs of parallel sub-samples taken in the same depth interval. Table 3 gives the results obtained for a snow block from Coats Land (Antarctica) for the depth interval of 42–62 cm depth below the surface, corresponding to the years 1982–1984. There is a good agreement between samples taken separately side by side.

Table 3 Hg concentrations in snow block collected from a clean hand dug pit in Coats Land, Antarctica: comparative measurements in parallel sub-samples retrieved from the same depth intervals

| Depth ^a /cm | Measured Hg concentration/pg g ⁻¹ | | | |
|------------------------|--|-----------------|-----------------|-----------------|
| | P1 ^b | | P2 ^b | |
| | Concentration | SD ^c | Concentration | SD ^c |
| 42–47 | 3.9 | 0.5 | 5.8 | 0.5 |
| 47–50 | 4.3 | 0.8 | 3.0 | 0.5 |
| 50–54 | 7.6 | 1.1 | 8.3 | 1.0 |
| 54–58 | 4.2 | 0.3 | 4.1 | 0.5 |
| 58–62 | 3.6 | 0.4 | 3.9 | 0.4 |

^a From the surface. ^b P1 and P2 refer to the two parallel series of subsamples. ^c Standard deviation.

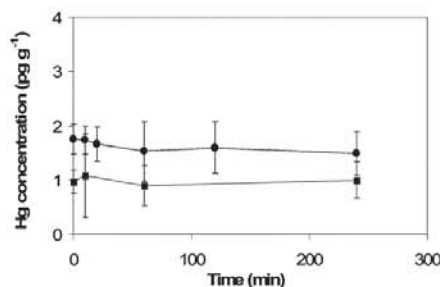


Fig. 4 Temporal evolution of the measured Hg concentrations for two sub-samples taken from the interior of a snow block (Coats Land, Antarctica) at two different depths: snow kept as frozen and melted just before the analysis. Circles (●) and squares (■) correspond to depth intervals 141–142 cm and 145–146 cm from the surface, respectively.

Stability of Hg concentrations in the samples

As we have shown that ultra-low Hg standards prepared in ultra-pure water were not stable, and were subjected to adsorption phenomena on LDPE, we studied the stability of Hg concentrations in various samples from Coats Land (Antarctica) and kept the snow frozen without any melting step until analysis. Samples were melted and acidified inside the clean sample introduction area of the ICP-SFMS just before analysis. Fig. 4 shows the evolution of Hg concentrations measured in two sub-samples. It is clear that Hg concentrations remained stable over the 240 min considered. This demonstrates that the melting procedure used to make the aliquots does not lead to significant losses of Hg. The different behaviour of Hg in real samples and in ultra-low standards within LDPE bottles might be due to matrix differences. In real snow samples, there are numerous other cations present in excess compared to the Hg concentration that can contribute to the saturation of the LDPE surface; this is not the case for Hg standards prepared with ultra pure water.

Comparison with flow injection mercury system (FIMS)

Fig. 5 presents Hg concentrations determined by ICP-SFMS and FIMS (FIMS 100, PerkinElmer) CV-AAS analyzer coupled to an amalgamation preconcentration unit, in 25 surface snow samples collected in Svalbard (Norway) between mid-April and early May, 2003. Comparison of the results reveals that for a large majority of the samples evaluated (22 of the 25 samples), the ICP-SFMS yielded higher Hg concentrations. There are only 3 cases in which FIMS concentrations were higher, and 2 of the values were the lowest concentrations measured by ICP-SFMS with high associated uncertainties.

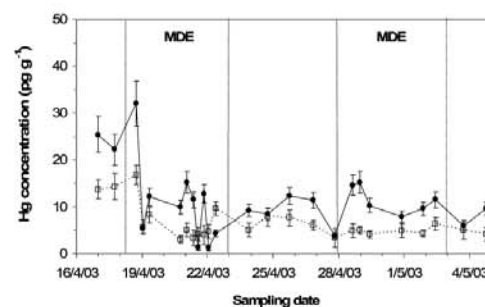


Fig. 5 Temporal evolution of Hg concentrations in surface snow samples collected in Svalbard (Norway) from the 16th of April 2003 to the 5th of May 2003: comparative determination of Hg by ICP-SFMS (●) and FIMS (□).

Table 4 Shallow pit snow samples collected in Kuujuarapik (Canada) during the Arctic springtime 2002: comparative determination of Hg by ICP-SFMS, MC-GC-ICP-TOF-MS and FIMS

| Depth ^a /cm | Measured Hg concentration/pg g ⁻¹ | | |
|------------------------|--|-------------------------------|------------|
| | ICP-SFMS | MC-GC-ICP-TOF-MS ^b | FIMS |
| Pit#1 | | | |
| 20 | 16.5 ± 2.5 | 15.4 ± 0.9 | 12.5 ± 1.5 |
| 40 | 17.7 ± 2.0 | 13.1 ± 1.7 | 16.2 ± 1.5 |
| 60 | 5.9 ± 0.7 | 3.8 ± 0.08 | 5.8 ± 1.0 |
| Pit#2 | | | |
| 20 | 3.4 ± 0.5 | 1.5 ± 0.25 | 5.5 ± 1.0 |
| 40 | 24.5 ± 2.9 | 3.6 ± 0.05 | 9.9 ± 1.3 |
| 60 | 4.8 ± 0.5 | 4.4 ± 0.03 | 4.7 ± 0.8 |

^a From the surface. ^b From Dommergue *et al.*, 2003.²³

While the temporal trends of the Hg concentrations in the snow are roughly similar according to the two methods (Fig. 5), there is no statistically valid correlative relationship ($r^2 = 0.454$, slope 0.52) between the ICP-SFMS and the FIMS measurements.

These results suggest that ICP-SFMS is better at determining total Hg concentrations. The lower Hg concentrations obtained by FIMS indicate that not all chemical forms of Hg in the snow samples are measurable according to that method. While the cold vapour analytical method should analyze all BrCl-oxidizable Hg forms (including Hg(II) and Hg(0), strongly organo-complexed Hg(II) compounds, adsorbed particulate Hg, and several covalently bound organomercurials,¹⁹) it is probably not able to adequately measure Hg bound within the cells of microorganisms¹⁹ and perhaps Hg bound in other, unidentified organic or inorganic complexes. It has been previously suggested that samples be treated with UV irradiation or ultra-sonic shocking to recover non-reactive mercury species;^{19,29} however, this step is unnecessary when using the ICP-SFMS, due its action of fully decomposing the sample material in the plasma.

The differing results based on the ICP-SFMS and FIMS indicate that some past measurements of Hg in snow using standard, cold-vapour methods may have resulted in underestimations of total Hg concentrations. Additionally, our results open the opportunity to explore the complex and poorly understood nature of Hg speciation and complexation in snow. We recommend that studies be carried out to account for the Hg that is not measurable by FIMS and to test our hypothesis that this Hg is somehow not oxidizable by BrCl due to its

complexation with hydrophobic, organic ligands, with certain types of particulate matter, and/or its incorporation in the cellular structure of micro-organisms.

Comparison with multi-capillary gas chromatography coupled with inductively coupled plasma time of flight mass spectrometry (MC-GC-ICP-TOF-MS) and FIMS

Table 4 compares the Hg concentrations obtained using ICP-SFMS, MC-GC-ICP-TOF-MS and FIMS for 6 snow samples collected from the walls of two shallow pits in Kuujuarapik (Canada) during Spring 2002 using ultra-clean procedures.²³ Good agreement is observed for most of the samples. However, for one sample (pit#2, 40 cm depth), ICP-MS and FIMS measurements reveal much higher concentrations. In this sample, plant debris and large dust particles were observed. Thus, the discrepancies in the Hg concentrations obtained by the three analytical methods may have been due to the heterogeneity of the sample, which was unfiltered and undigested. In future work, digestion, filtration or an ultracentrifugation step should be carried out to get rid of these inhomogeneities in these kinds of samples.

The overall good agreement among the three analytical techniques indicates that the snow pit samples from Canada were not as chemically heterogeneous and/or as biologically complex as the surface snow samples from Svalbard (previous section). Because the three forms of analysis yielded similar concentrations and the ICP-SFMS truly measures the total Hg concentration, it can be assumed that most or all of the Hg in the snow pit samples was adequately reactive for measurement by the FIMS and GC-ICP-TOF-MS techniques.

Examples of measured concentrations in snow and ice from polar regions

Table 5 shows Hg concentration ranges measured in this study by ICP-SFMS for different polar and sub-polar locations. For the Northern Hemisphere, Hg concentrations measured in surface snow and in shallow pit samples are highly variable, ranging from 1.2 to 32.0 pg g⁻¹. These concentrations are in good agreement with previously published data obtained using another analytical technique (CV-AFS).^{30,31} The observed short-term variations of Hg in surface snow samples from the Northern Hemisphere (Svalbard and Canada) illustrate the complex atmospheric chemistry of mercury in polar regions. The Hg deposition velocity can be enhanced during mercury depletion events (MDE) which generally occur in the spring-time after the polar sunrise.³² Oxidation of elemental gaseous

Table 5 Measured Hg concentrations by HR-ICP-SFMS in various types of snow and ice samples from polar regions and comparison with previous published data

| Location | Age of the sample | References | Analytical method | n ^a | Hg concentration ^b /pg g ⁻¹ |
|-----------------------|-------------------------------|---|---------------------------|----------------|---|
| Northern Hemisphere | | | | | |
| Ny-Alesund (Svalbard) | Seasonal snow cover 2003 | This study | ICP-SFMS | 28 | 1.2 32.0 ^c |
| Ny-Alesund (Svalbard) | Seasonal snow cover 2000 2001 | Berg <i>et al.</i> , 2003 ³⁰ | CV-AFS | 18 | 2 30 ^d |
| Kuujuarapik (Canada) | Seasonal snow cover 2002 | This study | ICP-SFMS | 6 | 3.4 24.5 ^e |
| Canadian Arctic | Seasonal snow cover 1997 | Lu <i>et al.</i> , 2001 ³¹ | CV-AFS | 50 | 2.0 160 ^f |
| Antarctica | | | | | |
| Coats Land | 1834 1986 | This study | ICP-SFMS | 160 | 0.2 16.1 ^g |
| Coats Land | 1982 1984 | This study | ICP-SFMS | 10 | 3.0 8.3 ^h |
| Adelie Land Dome C | 1983 1984 | Vandal <i>et al.</i> , 1995 ⁹ | CV-AFS | 4 | 0.1 0.5 ^h |
| Victoria Land | Not determined | Sheppard <i>et al.</i> , 1991 ¹¹ | Photoacoustic Hg analyser | 14 | 0.1 1.5 ⁱ |
| Dome C (EPICA) | 3500 18000 years BP | This study | ICP-SFMS | 7 | 0.7 3.2 ^j |
| Dome C | 3850 33700 years BP | Vandal <i>et al.</i> , 1993 ⁸ | CV-AFS | 14 | 0.2 2.2 ^k |

^a Number of analysed samples. ^b Concentration range. ^c Surface snow samples collected daily during the Arctic Spring from April to May 2003. ^d Surface snow samples collected weekly during the years 2000 2001. ^e Surface snow and shallow pit samples (<1 m depth) collected during the Arctic spring in April 2002. ^f Surface snow samples collected in 1997. ^g Snow and firn samples collected during the austral summer 1986 1987 from the surface to 16.3 m depth. ^h Surface snow blocks collected during the austral summer 1983 1984 along a traverse from Dome C to Adelie Land. ⁱ Snow samples collected during the austral summer 1988 1989 from the surface to 4.6 m depth. ^j Ice core sections from 152 m to 594 m depth. ^k Ice core section from 172 m to 796 m depth.

mercury and the transformation into more reactive species such as particulate Hg and divalent gaseous Hg lead to higher deposition fluxes and then to higher mercury concentrations in the snow.^{23,30,31}

Table 5 also reports the concentration ranges found in snow and ice from Antarctica. As in the Northern Hemisphere, Hg concentrations are highly variable, ranging from 0.7 to 3.2 pg g⁻¹ for ice core sections dated from 3500 years BP to 18000 years BP, and from 0.2 to 16.1 pg g⁻¹ for snow dated from 1834 to 1991. Comparison with published data for deep ice shows a good agreement with our Hg determinations. However, it appears that the ICP-SFMS yielded concentrations up to twice those measured using double stage gold amalgamation CV-AFS on the Dome C samples.⁸ This phenomenon may be due to differences between the two analytical techniques. The ICP-MS with its high energy source probably atomises and ionises within the plasma all the Hg species present in the sample, including dust bound Hg, giving a total Hg determination. Analysis by CV-AFS yields a value only for all reducible Hg species available in solution. Alternatively, the observed differences can also be due to natural variations of Hg during the last 18000 years at the sampling site Dome C, because the comparison has not been made on samples corresponding to the same depth intervals.

Table 5 also shows a comparison between concentration ranges found for different Antarctic sites (Coats Land, a traverse between Dome C and Adelie Land, South Victoria Land) for the 1980s. It can be seen that the Coats Land measurements for the period 1982–1984 are significantly higher than data from other sites. The same hypotheses regarding the differences in the analytical determination of Hg as discussed above can be made because the few previously published results were obtained using a CV-AFS⁹ and a photoacoustic Hg analyser.¹¹ Moreover, in the latter study, analytical blanks represented more than 80% of the measured concentrations. The significantly higher concentrations found in Coats Land snow can also be due to different sampling site characteristics (accumulation rate, source contributions, distance from the sea).

Conclusions

In this work we have demonstrated that by combining ultraclean procedures and simple sample preparation it is possible to accurately determine Hg concentrations in snow and ice from polar regions by direct analysis with ICP-SFMS. This constitutes a major improvement for this kind of sample because with low sample volumes (less than 1 ml) without any preconcentration steps, detection limits as low as sub-pg g⁻¹ levels can be achieved, with a methodology compatible with the simultaneous multi-elemental determination of other trace elements. It also offers the first opportunity to compare Hg results obtained using ICP-SFMS with other analytical methods, such as cold vapour or hydride generation techniques, in order to deduce the efficiency of their sample preparation protocols, such as the oxidation and reduction steps. Mercury concentrations obtained by ICP-SFMS are generally in good agreement with data produced using other methods on similar samples. However, in several cases, results with the ICP-SFMS yielded higher Hg concentrations than those obtained by use of other techniques. These results indicate that the ICP-SFMS is superior to the other methods in recovering total Hg concentrations, especially in samples with a significant portion of Hg bonded to organic complexes or in other poorly-reducible forms. The changing pattern of Hg deposition in polar ice caps over the last centuries and the last climatic cycles will be presented in forthcoming papers.

Acknowledgements

This work was supported in Italy by a Marie Curie Fellowship of the European Community (contract HPMF-CT-2002-01772) and by ENEA as part of the Antarctic National Research Program (under projects on Environmental Contamination and Glaciology). In France, it was supported by the Institut Paul-Emile Victor for the field sampling campaigns in the Canadian Arctic and in Svalbard, the Institut Universitaire de France, the Ministère de l'Environnement et de l'Aménagement du Territoire, the Agence de l'Environnement et de la Maîtrise de l'Energie, the Institut National des Sciences de l'Univers, the University Joseph Fourier of Grenoble and the French consulate in Quebec. In the UK, it was supported by the British Antarctic Survey and the Natural Environmental Research Council. This work is a contribution to the "European Project for Ice Coring in Antarctica" (EPICA), a joint ESF (European Science Foundation)/EC scientific programme, funded by the European Commission and by national contributions from Belgium, Denmark, France, Germany, Italy, the Netherlands, Norway, Sweden, Switzerland and the United Kingdom. This is EPICA publication no. 103. We thank Ash Morton who assisted with the sampling in Antarctica, Kevin Rosman for providing the ultrapure double distilled HNO₃, and Professor C. Lorius for the financial support.

References

- 1 S. E. Lindberg, *Atmos. Environ.*, 1998, **32**, 807–808.
- 2 W. F. Fitzgerald, D. R. Engstrom, R. P. Mason and E. A. Nater, *Environ. Sci. Technol.*, 1998, **32**, 1–7.
- 3 L. Poissant, A. Dommergue and C. P. Ferrari, *From the Impact of Human Activities on our Climate and Environment to the Mysteries of Titan*, ed. C. F. Boutron, EDP Science, 2002, ch. 12, pp.143–160.
- 4 F. Slemr, G. Schuster and W. Seiler, *J. Atmos. Chem.*, 1985, **3**, 407–434.
- 5 W. H. Schroeder and R. A. Jackson, *Chemosphere*, 1987, **16**, 183–199.
- 6 C. H. Lamborg, W. Fitzgerald, J. O'Donnell and T. Torgersen, *Geochim. Cosmochim. Acta*, 2002, **66**, 1105–1118.
- 7 C. F. Boutron, G. M. Vandal, W. F. Fitzgerald and C. P. Ferrari, *Geophys. Res. Lett.*, 1998, **25**, 3315–3318.
- 8 G. M. Vandal, W. F. Fitzgerald, C. F. Boutron and J. P. Candelone, *Nature*, 1993, **362**, 621–623.
- 9 G. M. Vandal, W. F. Fitzgerald, C. F. Boutron and J. P. Candelone, *Ice Core Studies of Global Biogeochemical Cycles*, ed. R. J. Delmas, Springer-Verlag, 1995, vol. 30, pp. 401–415.
- 10 A. L. Dick, D. S. Sheppard and J. E. Patterson, *Atmos. Environ.*, 1990, **24A**, 973–978.
- 11 D. S. Sheppard, J. E. Patterson and M. K. McAdam, *Atmos. Environ.*, 1991, **25A**, 1657–1660.
- 12 C. F. Boutron and C. C. Patterson, *Nature*, 1986, **323**, 222–225.
- 13 C. F. Boutron, *Fresenius' Z. Anal. Chem.*, 1990, **337**, 482–491.
- 14 F. A. M. Planchon, C. F. Boutron, C. Barbante, E. W. Wolff, G. Cozzi, V. Gaspari, C. P. Ferrari and P. Cescon, *Anal. Chim. Acta*, 2001, **450**, 193–205.
- 15 C. P. Ferrari, A. L. Moreau and C. F. Boutron, *Fresenius' Z. Anal. Chem.*, 2000, **366**, 433–437.
- 16 N. Bloom and W. F. Fitzgerald, *Anal. Chim. Acta*, 1988, **208**, 151–161.
- 17 G. A. Gill and W. F. Fitzgerald, *Mar. Chem.*, 1987, **20**, 227–243.
- 18 S. Eyrikh, M. Schwikowski, H. W. Gaggeler, L. Tobler and T. Papina, *J. Phys.*, 2003, **107**, 431–434.
- 19 US-EPA Method 1631, Revision C, U.S. Environmental Protection Agency, Office of Water, Office of Science and Technology, Engineering and Analysis Division (4303), Washington, DC, March, 2001.
- 20 B. Passariello, M. Barbaro, S. Quaresima, A. Casciello and A. Marabini, *Microchem. J.*, 1996, **54**, 348–354.
- 21 J. Allibone, E. Fatemian and P. J. Walker, *J. Anal. At. Spectrom.*, 1999, **14**, 235–239.
- 22 P. Jitara, H. Goenaga Infante and F. C. Adams, *Anal. Chim. Acta*, 2003, **489**, 45–57.
- 23 A. Dommergue, C. P. Ferrari, P. A. Gauchard, C. F. Boutron,

- L. Poissant, M. Pilote, P. Jitaru and F. Adams, *Geophys. Res. Lett.*, 2003, **30**, 1621-1624.
- 24 C. Barbante, T. Bellomi, G. Mezzadri, P. Cescon, G. Scarponi, C. Morel, S. Jay, K. Van de Velde, C. Ferrari and C. F. Boutron, *J. Anal. At. Spectros.*, 1997, **12**, 925-931.
- 25 C. P. Ferrari, A. Dommergue, A. Veysseyre, F. Planchon and C. F. Boutron, *Sci. Tot. Environ.*, 2002, **287**, 61-69.
- 26 J. P. Candelone, S. Hong and C. F. Boutron, *Anal. Chim. Acta*, 1994, **299**, 9-16.
- 27 K. H. Wedepohl, *Geochim. Cosmochim. Acta*, 1995, **59**, 1217-1232.
- 28 G. L. Long and J. D. Winefordner, *Anal. Chem.*, 1983, **55**, 712A-724A.
- 29 O. Lindqvist and H. Winefordner, *Tellus*, 1985, **37B**, 136-159.
- 30 T. Berg, S. Sekkesaeter, E. Steinnes, A. K. Valdal and G. Wibetoe, *Sci. Tot. Environ.*, 2003, **304**, 43-51.
- 31 J. Y. Lu, W. H. Schroeder, L. A. Barrie, A. Steffen, H. Welch, K. Martin, L. Lochard, R. V. Hunt, G. Boila and A. Richter, *Geophys. Res. Lett.*, 2001, **28**, 3219-3222.
- 32 W. H. Schroeder, K. G. Anlauf, L. A. Barrie, J. Y. Lu, A. Steffen, D. R. Schneeberger and T. Berg, *Nature*, 1998, **394**, 331-332.

IV.2. Comparaison des résultats obtenus avec le FIMS et l'ICP-SFMS

Devant les résultats de nos premières comparaisons d'analyses effectuées sur les échantillons récoltés lors de la campagne à Ny-Ålesund au printemps 2003, il nous apparaissait nécessaire de peaufiner et d'étendre nos travaux sur ce sujet, en effectuant des comparaisons systématiques entre les résultats donnés par le FIMS et l'ICP-MS sur des échantillons prélevés lors de la campagne à Ny-Ålesund au printemps 2004 et lors de la campagne à bord du RV Polarstern. Ceci pour confirmer ou au contraire infirmer les tendances obtenues avec nos premiers échantillons présentées dans l'article 4 (ordres de grandeur identiques, mais teneurs obtenues avec le FIMS plus basses que celles obtenues avec l'ICP-SFMS).

Malheureusement, si les échantillons provenant des campagnes suivantes ont été analysés avec le FIMS, l'accumulation de problèmes techniques fait qu'aujourd'hui les résultats des analyses par ICP-MS ne sont toujours pas disponibles. Nous voulions toutefois faire mention des efforts mis en place pour l'analyse et la comparaison des échantillons prélevés et de l'attention toute particulière que nous y apportons, et ainsi laisser ce paragraphe même si nous ne pouvons y présenter de résultats. Pour information, malgré leur intérêt réduit, les données issues des analyses avec le FIMS sur les échantillons prélevés lors des campagnes à Ny-Ålesund en 2004 (27 échantillons) et à bord du RV Polarstern (23 échantillons de neige de surface au-dessus de la glace de mer) sont donnés en annexe B (tableaux B.2 et B.3). Dans cette annexe sont également reprises les données issues des analyses par le FIMS et par ICP-MS des échantillons de la campagne au printemps 2003 (tableau B.1).

Les données pour les campagnes à Ny-Ålesund en 2004 et à bord du RV Polarstern ne seront pas étudiées en détail, leur validation par comparaison avec les résultats de la technique d'ICP-SFMS nous paraissant au préalable nécessaire. L'ordre de grandeur obtenu (entre ~1 et 10 pg/g à la fois pour les échantillons de Ny-Ålesund et de l'océan arctique, i.e. de faibles quantités de mercure) sera toutefois évoqué lors du paragraphe suivant où l'on s'intéressera aux possibles dépôts des espèces mercurielles via les AMDEs.

IV.3. Pleut-il du mercure ?

Si lors de la première campagne en Arctique, à Kuujuarapik/Whapmagoostui nous n'avions pas effectué de prélèvement de neige, l'échantillonnage régulier de la neige de surface a été mis en place lors des deux campagnes à Ny-Ålesund afin de mesurer les teneurs en mercure avant, pendant et après les AMDEs observés.

IV.3.1. Evolution des teneurs en mercure dans la neige de surface lors de la campagne à Ny-Ålesund au printemps 2003

IV.3.1.1. Présentation de l'article 5

Comme précisé précédemment, le but de cette campagne internationale à Ny-Alesund au printemps 2003 était triple : comparer les systèmes de mesures de GEM, RGM et PM (cf. chapitre II), étudier les AMDEs (cf. chapitre III) et enfin s'intéresser aux échanges de mercure entre le manteau neigeux et l'atmosphère. « L'aspect neige » a été regroupé en un article soumis et accepté, qui sera publié dans la revue *Atmospheric Environment*. Cet article s'intitule « Snow-to-air exchanges of mercury in an Arctic seasonal snow pack in Ny-Ålesund, Svalbard » (article 5). La dynamique du mercure dans le manteau neigeux y est étudiée. Cet aspect des choses a une place importante dans l'article 5, mais sort un peu de notre problématique puisque nous voulons ici nous focaliser sur les AMDEs et leur conséquence en surface du manteau neigeux ; pour cette raison, l'article 5 ne sera présenté dans sa totalité qu'en annexe (annexe C). L'aspect neige en lien direct avec les AMDEs est toutefois résumé ci-dessous. La discussion repose sur les résultats des analyses des échantillons de surface (sont présentés dans cet article uniquement les résultats des analyses par l'ICP-SFMS puisque les analyses avec le FIMS montrent les mêmes tendances et que les différences entre les deux méthodes ne changent en rien la discussion), et repose également sur les données de flux de GEM de la neige vers l'atmosphère. Les détails du dispositif expérimental et des calculs permettant d'obtenir ces flux peuvent être trouvés dans cet article présenté en annexe.

IV.3.1.2. Résumé des résultats obtenus lors de la campagne à Ny-Ålesund au printemps 2003 sur l'aspect AMDEs et échanges neige-atmosphère

Lors de cette campagne, cinq AMDEs ont donc été observés, dont trois semblent avoir une origine locale (AMDE 2b) ou régionale (AMDEs 3 et 4, cf. article 3). La figure 5c de l'article 5 en annexe C présente les flux de GEM du manteau neigeux vers l'atmosphère. Les flux, corrélés avec l'irradiation, ont un maximum quotidien autour de 30-50 ng/m²/h sauf le 22 avril où les flux atteignent ~90 ng/m²/h à 8h (UTC), ~230 ng/m²/h à 9h, et ~90 ng/m²/h à 10h puis restent relativement hauts (~50-60 ng/m²/h) plusieurs heures avant de redescendre et d'atteindre 10 ng/m²/h à 17h (UTC). Ces valeurs importantes pourraient être la conséquence de l'émission de GEM après photo-réduction, en surface du manteau neigeux, d'espèces mercurielles éventuellement déposées lors de l'événement 2b. Cette hypothèse est renforcée par le fait qu'aucune modification significative des teneurs en mercure en surface du manteau neigeux n'est observée lors de cet événement. Bien qu'il faille rester prudent du fait que cette hypothèse ne se base que sur quelques mesures de flux et que ce phénomène n'ait été observé que pour un AMDE, et qu'il faille alors se garder de toute interprétation abusive, ce résultat original peut nous amener à penser que s'il « pleut du mercure » lors des AMDEs, la contamination nette des écosystèmes peut être limitée sous certaines conditions du fait de la réémission rapide du mercure déposé après photo-réduction.

Plus généralement, sur toute la campagne, les teneurs en mercure mesurées dans la neige de surface ne montrent aucune différence appréciable hors, pendant et après AMDEs (figure 6 de l'article 5 en annexe C ou encore tableau B.1. en annexe B). Ainsi, les chutes des concentrations en GEM dans l'atmosphère ne s'accompagnent pas d'augmentations des teneurs en mercure en surface du manteau neigeux. Pour les deux premiers AMDEs (1 et 2a), la nature non locale de ces événements peut aisément expliquer le fait qu'ils n'influencent pas les niveaux de mercure dans la neige de surface, surtout pour le premier événement pour lequel aucune augmentation des concentrations atmosphériques en RGM et PM n'a été mesurée. Le fait qu'aucune augmentation en mercure ne soit décelée en surface pendant et après les AMDEs 3 et 4 suppose lui un dépôt très hétérogène à l'échelle régionale (les AMDEs 3 et 4 sont des événements ayant une origine plutôt « régionale », c'est-à-dire de l'ordre de plusieurs centaines de km ; cf. article 3). Quoiqu'il en soit ces résultats montrent que si plusieurs études mettent en avant une éventuelle accumulation du mercure dans la neige du fait des AMDEs (Lu et al., 2001 ; Lindberg et al., 2002), le problème est complexe et le manque de connaissances sur les phénomènes de réémission du mercure après dépôt, ou sur

les dépôts eux-mêmes (et leur éventuelle hétérogénéité) sont d'importantes barrières à la compréhension totale des phénomènes d'AMDEs et leurs conséquences directes en terme de toxicité. Il semblerait en tout cas que différents AMDEs n'admettent pas d'effets similaires en terme de dépôt et de contamination des écosystèmes arctiques.

IV.3.2. Teneurs en mercure dans les échantillons prélevés à Ny-Ålesund au printemps 2004 et lors de la campagne à bord du RV Polarstern

Lors de la campagne au printemps 2004 à Ny-Ålesund, un seul AMDE est observé. Cet événement semble être non local et si aucune augmentation des teneurs en mercure en surface du manteau neigeux n'est à signaler (cf. tableau B.2 en annexe B), ceci doit être mis en parallèle avec des mesures ne montrant aucune augmentation significative des niveaux de RGM et de PM lors de cet événement. Ainsi on se retrouve dans le cas du premier AMDE observé en 2003 et aucun dépôt d'espèces mercurielles susceptibles de contaminer les écosystèmes ne s'effectue sur notre site de mesure ; l'étendue des dépôts suite aux AMDEs est limitée. Reste qu'il est malheureusement impossible d'évaluer cette étendue pour un événement local et que c'est ce genre d'informations qu'il faudra connaître à terme pour relier précisément AMDEs et contamination des écosystèmes arctiques.

Les échantillons de neige de surface prélevés sur la glace de mer lors de notre campagne sur l'océan arctique en été 2004 nous permettent, même si les valeurs doivent être confirmées, d'avoir un point de vue plus global sur les dépôts d'espèces mercurielles (si l'on admet que ces échantillons pourtant bien épars nous donnent une bonne représentation globale du mercure présent en surface de la neige sur l'océan arctique...). Les teneurs mesurées sont relativement faibles, et ne montrent pas de contamination significative de cette neige de surface par le mercure. Si l'on suppose que de nombreux AMDEs ont eu lieu au printemps au niveau des zones concernées par nos prélèvements, il semblerait qu'il n'y ait plus trace en surface des dépôts d'espèces mercurielles. Les explications peuvent d'ailleurs être diverses : réémission du mercure après réduction de Hg(II) en Hg⁰, dépôt en fait limité ou à l'inverse incorporation dans le fin manteau neigeux présent au-dessus de la glace, dans la glace ou l'océan.

Là encore il apparaît rapidement que cette question du dépôt et du devenir du mercure déposé est un point très mal maîtrisé, limitant ainsi toute tentative d'estimation du réel apport contaminant en mercure via les phénomènes d'AMDEs. Sans présenter de réponses mais

plutôt en soulevant d'autres questions, nos travaux montrent s'il en était besoin le manque d'informations disponibles aujourd'hui sur cet aspect des choses.

Conclusion

Les « Atmospheric Mercury Depletion Events » sont des phénomènes complexes susceptibles de contaminer de manière non négligeable les écosystèmes arctiques. Ces pluies de mercure, qui sont une partie d'un processus global mettant en jeu de nombreux composés, aboutiraient après oxydation du mercure élémentaire gazeux aux dépôts d'espèces mercurielles divalentes. Ces dernières pourraient ensuite être incorporées dans la chaîne alimentaire après transformation biologique.

Dans cette étude sur les AMDEs, l'accent a été mis sur les méthodes analytiques dont on dispose actuellement pour mesurer les espèces mercurielles à la fois dans l'atmosphère et dans la neige, les problèmes inhérents à ces méthodes, leurs limites et lacunes.

Dans l'atmosphère, la mesure du mercure élémentaire gazeux s'effectue avec une bonne reproductibilité, suffisante en tout cas pour apporter les informations nécessaires à l'observation d'AMDEs. Les mesures des espèces atmosphériques divalentes (i.e. du RGM (Reactive Gaseous Mercury) et du PM (Particulate Mercury)) sont plus difficiles à mettre en œuvre, moins fiables et loin d'être totalement satisfaisantes. Bien qu'elles aient profité ces dernières années de développements majeurs, les techniques d'analyse de ces composés doivent être encore optimisées afin de mesurer avec précision les niveaux traces présents dans l'atmosphère. Toutefois, lors d'événements comme les AMDEs, durant lesquels RGM et/ou PM sont produits, il semble que les techniques utilisées aujourd'hui détectent les variations de ces composés. Malgré les progrès à fournir, la mesure du RGM et du PM dans l'atmosphère peut apporter quelques informations non négligeables pour la compréhension des AMDEs.

Dans les échantillons de neige, le mercure est aujourd'hui mesurable selon différentes techniques dont une, présentée dans ce manuscrit, a été développée avec une de nos collaborations. Si nous désirions comparer les résultats d'analyses obtenus avec différentes techniques, des problèmes divers ne nous ont pas permis à ce jour d'effectuer sur cet aspect tous les travaux que nous voulions mettre en œuvre. Ceci reste toutefois une priorité pour notre équipe et sera effectué dans les mois à venir. Seuls des résultats préliminaires sur des comparaisons entre deux techniques d'analyse sont disponibles ; si les tendances sont comparables, certaines différences apparaissent mais nous manquons aujourd'hui de

Conclusion.

connaissances pour expliquer ces différences, et surtout pour savoir si elles peuvent poser question lors de l'interprétation des données issues des échantillons de neige.

Quoiqu'il en soit il reste énormément de travaux à accomplir si l'on veut un jour accéder de manière totalement fiable aux teneurs des espèces mercurielles à la fois dans l'atmosphère et la neige. Il reste encore plus à accomplir afin d'atteindre un jour la spéciation du mercure dans ces deux milieux ; car rappelons-le, le RGM et le PM dans l'atmosphère et par exemple le « mercure total » dans la neige ne représentent que l'ensemble des espèces mesurables par telle ou telle technique, sans qu'on puisse identifier chimiquement chaque espèce. Ce point est un réel défi pour les développements analytiques appliqués à la mesure du mercure dans l'environnement à venir.

Outre ces aspects analytiques, l'observation de 7 AMDEs au cours de nos 4 campagnes de terrain en Arctique nous a permis d'étudier l'évolution et le comportement de certains paramètres physico-chimiques et de séparer les événements observés en deux types : les AMDEs caractéristiques de phénomènes de transport de masses d'air appauvries en mercure en un autre lieu, et les AMDEs plus locaux, pour lesquels la réactivité s'effectue près de notre site de mesure. Des évolutions corrélées (ou anti-corrélées) des particules atmosphériques avec le mercure ont été mises en évidence lors de certains événements. Ceci nous a amenés à discuter l'influence des surfaces actives initiatrices d'AMDEs et d'évoquer, parmi ces surfaces, l'implication de nuages glacés. Il semblerait que les états de ces surfaces actives appropriés à la formation d'AMDEs doivent beaucoup aux basses températures ; température qui jouerait un rôle primordial en conditionnant l'apparition ou non de tels phénomènes. Ceci est encore confirmé par les données de 2005 (données de Ny-Ålesund du 20/04/2005 au 05/05/2005 brièvement présentées en annexe D) : un AMDE a été observé avec des concentrations proches de la limite de détection du Tekran 2537A pendant quasiment 4 jours (24, 25, 26 et 27 avril, cf. annexe D). Lors de cette période, la température oscillait entre -10°C et -20°C alors qu'avant le 24 et après le 28 avril, la température varie entre -10°C et +5°C. Mais encore une fois, le rôle primordial de la température ne reste qu'une présomption et si elle n'a jamais été infirmée par nos données, elle n'est pas prouvée. Ceci ouvre des perspectives d'étude importantes et la confirmation de cette hypothèse ne pourra sans doute se faire que par des expériences de laboratoire recréant les conditions d'apparition de tels événements, mais seulement une fois que l'implication de tous les composés et paramètres mis en jeu aura été élucidée. Ces travaux pourraient sans doute se nourrir avantageusement des connaissances actuelles sur la destruction de l'ozone aux

Conclusion.

niveaux des nuages stratosphériques (« trous dans la couche d'ozone ») tant certaines analogies se manifestent entre les deux processus (réactions de l'ozone, interventions d'espèces halogénées, importance des surfaces glacées et rôle des basses températures, etc.).

Au-delà de l'aspect atmosphérique et de la compréhension de la physico-chimie des AMDEs, la question importante est celle du dépôt des espèces divalentes formées lors de ces événements. Car ce sont ces dépôts qui sont à l'origine d'une éventuelle contamination de l'Arctique. Nos résultats, en gardant à l'esprit les incertitudes liées aux problèmes analytiques, montrent qu'en terme de dépôt, chaque événement doit être considéré comme unique. Ainsi si chaque AMDE possède des caractéristiques propres au niveau des paramètres atmosphériques, il en est de même pour l'effet de ces événements sur la contamination des manteaux neigeux. Aucune augmentation des teneurs en mercure n'a été observée lors d'événements non locaux ; l'explication est triviale mais les mêmes observations ont été effectuées pour des événements plus locaux, qualifiés de régionaux. L'explication pourrait ici être une hétérogénéité régionale des dépôts montrant que l'étendue de la contamination par un AMDE peut être limitée. Enfin pour un événement local, nous n'avons pas observé d'augmentation des teneurs en mercure dans la neige mais une probable réémission rapide de mercure du manteau vers l'atmosphère, après photo-réduction en mercure élémentaire des espèces divalentes déposées. Si cela ne concernait qu'un événement, et uniquement quelques données de flux, il est important de mentionner que pour l'AMDE observé en 2005 le même type de phénomène apparaît avec cette fois des flux considérables les 26, 27 et 28 vers midi et encore plus importants les 29 et le 30, c'est à dire pendant et après l'AMDE, avec une influence du cycle d'irradiation quotidien et donc certainement de la photochimie (cf. annexe D ; les données sont brutes et sont juste présentées à titre d'illustration sans avoir été étudiées de manière approfondie et doivent être considérées avec toute la retenue que cela implique). Notons que pour cet AMDE, des augmentations des teneurs en RGM et en PM dans l'atmosphère ont été mesurées (données non présentées). Des échantillons de neige de surface ont également été prélevés et devraient être analysés après rapatriement à l'automne 2005, et apporter ainsi des informations supplémentaires.

Les augmentations conséquentes des teneurs en mercure dans la neige de surface observées par certains auteurs (e.g. Lu et al., 2001 ; Lindberg et al., 2002) semblent donc ne pas être systématiques à la vue de nos résultats et si il est clair que les phénomènes d'AMDEs ne peuvent qu'apporter une contamination, chiffrer cette contamination nous semble très prématuré étant données les connaissances actuelles. Il reste avant d'effectuer ces estimations à connaître l'étendue des dépôts lors de tels événements, la part de mercure réémis, ou encore,

Conclusion.

ce qui n'a jamais été évoqué jusqu'alors dans ce manuscrit, mieux cerner les phénomènes d'incorporation du mercure déposé dans les écosystèmes aquatiques lors de la fonte du manteau neigeux par exemple, comme cela avait été soulevé par Dommergue (2003) et Dommergue et al. (2003b).

En tout état de cause, il ne ressort pas de notre étude de contamination massive en mercure de nos sites d'étude malgré la présence de ces phénomènes ; ceci laisserait à penser, en généralisant nos résultats, que l'impact des AMDEs a été sans doute surévalué et qu'en faisant un état des lieux systématique et précis de nos connaissances scientifiques sur ces phénomènes, il est difficile de cautionner totalement le sensationnalisme que certains rapports présentent. Les AMDEs existent, c'est inéluctable, mais leur impact en terme de contamination –à terme- des écosystèmes terrestres et aquatiques puis de la chaîne alimentaire nous semble beaucoup moins évident.

Une dernière question qu'il est intéressant de se poser est, dans la cadre du réchauffement climatique, celle de l'évolution de ces phénomènes. Qu'elle serait la conséquence du réchauffement de l'Arctique sur l'occurrence des AMDEs ? L'hypothèse qui nous semble la plus vraisemblable serait qu'avec le réchauffement, la quantité de glace de mer nouvellement formée (qui se reforme chaque année) augmenterait du fait de la diminution de glace de mer persistante. La glace de mer nouvellement formée, plus salée, favoriserait la production de Br et BrO, ce qui provoquerait à terme l'augmentation des phénomènes d'AMDEs. Ceci est toutefois à mettre en balance avec par exemple le fait que l'augmentation des surfaces d'eau libre favorisera également la ré-émission du mercure des océans vers l'atmosphère, limitant ainsi la contamination des écosystèmes aquatiques.

Annexe A. Présentation succincte des campagnes de terrain.

Campagne à Kuujjuarapik/Whampagoostui, printemps 2002.

Kuujjuarapik/Whampagoostui est un village canadien au bord de la baie d'Hudson (55.31°N, 77.75°W ; cf. figure A.1). Ou plutôt deux villages : Kuujjuarapik l'inuit, Whampagoostui l'indien. Y cohabitent en effet deux communautés aux modes de vie parfois totalement opposés. L'université de Laval, Québec, y possède un Centre d'Etudes Nordiques (CEN) où nous avons été accueillis lors de notre campagne. Cette campagne fut le fruit d'une collaboration avec Laurier Poissant d'Environnement Canada et fut réalisable grâce aux aides financières du Consulat Général de France au Québec. Effectuée en avril 2002, elle avait pour but en plus de l'étude des AMDEs l'étude de la dynamique du mercure dans le manteau neigeux (Dommergue, 2003 ; Dommergue et al., 2003a, b).

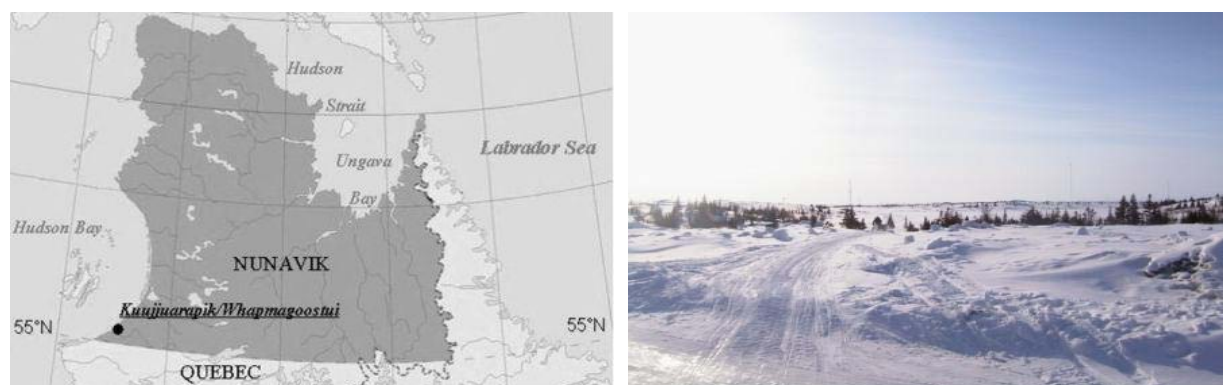


Figure A.1. Localisation de Kuujjuarapik/Whampagoostui et photographie du site.

Campagnes à Ny-Ålesund, printemps 2003 et 2004.

La première campagne effectuée en avril-mai 2003 à Ny-Ålesund (78°54'N, 11°53'E ; figure A.2) au Svalbard a été réalisable grâce au soutien financier de l'institut polaire français (Institut Paul-Émile Victor, IPEV) via le programme Chimie du Mercure en zone Polaire (CHIMERPOL). Notre venue à Ny-Ålesund s'inscrivait dans le cadre d'une campagne internationale organisée par Torunn Berg du NILU (Norsk Institutt for Luftforskning, Oslo),

et à laquelle participaient en plus des équipes norvégiennes et françaises des équipes allemandes (GKSS, Gesellschaft für Kernenergieverwertung in Schiffbau und Schifffahrt, Hambourg), canadiennes (Environment Canada, Toronto), américaines (US EPA, United States Environmental Protection Agency, Floride) et italiennes (CNR, Consiglio Nazionale delle Ricerche, Rome). Cette campagne visait à étudier les AMDEs avec des objectifs déjà largement décrits dans ce manuscrit (cf. en particulier les articles 1, 3 et 5), et avec des expériences sur trois sites (cf. articles 1, 3 et 5 pour une description détaillée des sites ; figure A.2).

La seconde campagne à Ny-Ålesund, qui s'est déroulée en avril-mai 2004, toujours possible grâce au soutien financier de l'IPEV (programme CHIMERPOL II), a été effectuée en collaboration avec le NILU, avec des mesures à la fois à Zeppelin ainsi qu'à la cabane Ny FID-Sund.



Figure A.2. Localisation de Ny-Ålesund et photographies du village, de la montagne Zeppelin et de la cabane Ny FID-Sund.

Notons qu'une troisième campagne a été effectuée à Ny-Ålesund (avril-mai 2005) dans le cadre du programme CHIMERPOL II dont quelques données préliminaires sont présentées en annexe D.

Campagne à bord du RV Polarstern, été 2004.



Figure A.3. Photographie du RV Polarstern

Enfin la campagne sur l'océan arctique à bord du brise-glace allemand Research Vessel Polarstern (figure A.3) en juillet et août 2004 fut le fruit d'une collaboration avec le NILU et surtout le GKSS. La campagne a été financée par l'institut polaire allemand (AWI, Alfred Wegener Institute), et nos expériences ont bénéficié du soutien logistique de l'IPEV.

La figure A.4 présente le trajet effectué à bord du navire ainsi que l'extension moyenne de la glace de mer durant la campagne.

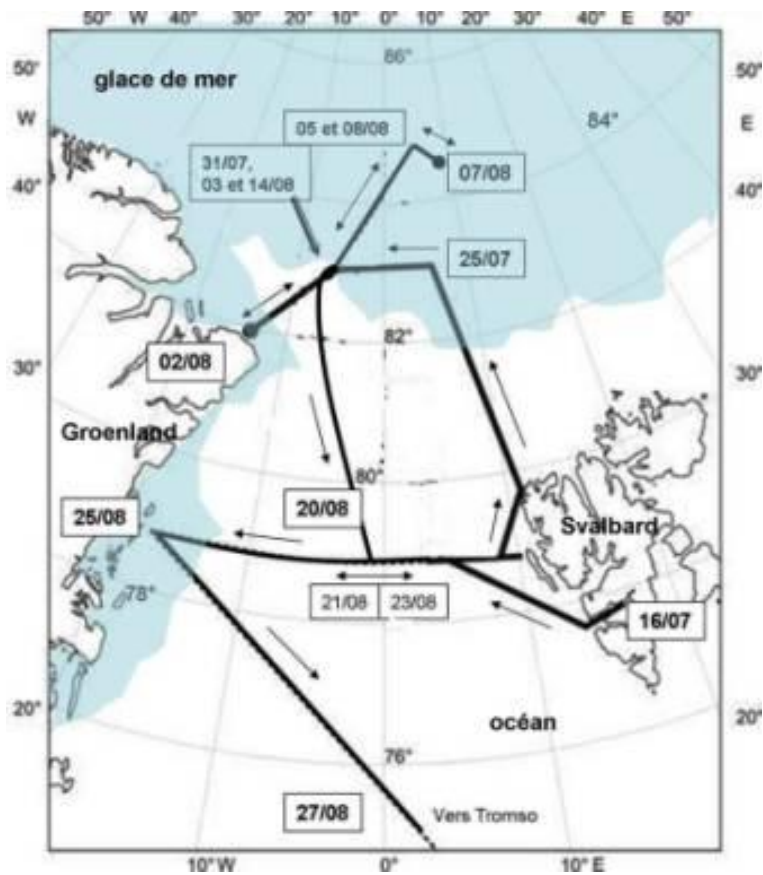


Figure A.4. Carte du trajet effectué à bord du navire durant la campagne. Les zones bleutées représentent la glace de mer.

Annexe B. Résultats des analyses des échantillons de neige de surface.

| Date | Heure (UTC) | Concentration c ($\pm\Delta c$) en pg/g | |
|----------|-------------|---|--------------------|
| | | ICP-SFMS | FIMS |
| 17/04/03 | 16:00 | 22.2 (± 3.3) | 14.3 (± 2.7) |
| 18/04/03 | 16:00 | 32.0 (± 4.8) | 16.8 (± 2.1) |
| 18/04/03 | 23:00 | 5.3 (± 0.8) | 5.7 (± 1.5) |
| 19/04/03 | 06:00 | 12.1 (± 1.8) | 8.3 (± 1.7) |
| 20/04/03 | 16:30 | 9.9 (± 1.5) | 3.0 (± 0.8) |
| 20/04/03 | 23:30 | 15.2 (± 2.3) | 5.1 (± 1.5) |
| 21/04/03 | 06:30 | 11.5 (± 1.7) | 3.3 (± 1.7) |
| 21/04/03 | 12:00 | 1.4 (± 0.2) | 4.1 (± 1.5) |
| 21/04/03 | 18:30 | 12.8 (± 1.9) | 4.0 (± 2.1) |
| 21/04/03 | 23:30 | 1.2 (± 0.2) | 4.8 (± 1.5) |
| 22/04/03 | 07:00 | 4.3 (± 0.7) | 9.7 (± 1.5) |
| 23/04/03 | 19:00 | 9.2 (± 1.4) | 5.0 (± 1.5) |
| 24/04/03 | 16:00 | 8.4 (± 1.3) | 7.8 (± 2.0) |
| 25/04/03 | 16:00 | 12.3 (± 1.8) | 7.7 (± 1.7) |
| 26/04/03 | 18:00 | 11.4 (± 1.7) | 6.1 (± 1.0) |
| 27/04/03 | 18:00 | 3.8 (± 0.6) | 3.4 (± 2.0) |
| 28/04/03 | 13:30 | 14.6 (± 2.2) | 4.9 (± 1.5) |
| 28/04/03 | 21:30 | 15.2 (± 2.3) | 5.0 (0.8) |
| 29/04/03 | 08:00 | 10.3 (± 1.5) | 4.1 (± 0.8) |
| 30/04/03 | 20:00 | 7.9 (± 1.2) | 4.9 (± 1.5) |
| 1/05/03 | 18:30 | 9.6 (± 1.4) | 4.3 (± 0.8) |
| 2/05/03 | 08:30 | 11.5 (± 1.7) | 6.4 (± 1.3) |
| 3/05/03 | 16:00 | 5.9 (± 0.9) | 5.1 (± 2.0) |
| 4/05/03 | 16:00 | 9.6 (± 1.4) | 4.2 (± 1.5) |

Tableau B.1. Résultats des analyses par ICP-SFMS et par le FIMS des échantillons de Ny-Ålesund prélevés entre le 17/04/03 et le 04/05/03.

Annexe B.

| Date (heure UTC) | Etat de la neige | Concentration c (pg/g) | Incertitude sur c ^(**) (pg/g) |
|-----------------------------------|----------------------|----------------------------|--|
| 17/04/04 (20h) | neige dure | 2.4 | 1.7 |
| 18/04/04 (16h) | neige dure | <1.9 (MDL ^(*)) | |
| 19/04/04 (12h) | neige dure | 2.6 | 1.7 |
| 20/04/04 (20h) | neige dure | <1.5 (MDL) | |
| 21/04/04 (12h) | neige fraîche | 3.0 | 1.5 |
| 22/04/04 (12h) | neige fraîche | 3.1 | 1.5 |
| 23/04/04 (20h) | neige fraîche | 8.1 | 1.4 |
| 24/04/04 (14h) | neige fraîche | 7.1 | 2.0 |
| 25/04/04 (12h) | neige fraîche | 5.2 | 1.5 |
| 26/04/04 (12h) | neige fondue | <1.9 (MDL) | |
| 26/04/04 (20h) | neige fondue | 2.4 | 1.3 |
| 27/04/04 (10h) | neige fondue | 2.1 | 1.3 |
| 27/04/04 (20h) | neige fondue | <1.9 (MDL) | |
| 28/04/04 (8h) | neige fraîche humide | 3.0 | 1.5 |
| 28/04/04 (20h) | neige fraîche | 3.5 | 1.5 |
| 29/04/04 (10h) | neige fraîche | <1.9 (MDL) | |
| 29/04/04 (16h) | neige fondue | 1.6 | 1.0 |
| 29/04/04(20h) | neige fondue | 1.9 | 1.7 |
| 30/04/04 (12h) | neige fraîche humide | 1.9 | 1.5 |
| 30/04/04 (20h) | neige fraîche humide | 1.8 | 1.5 |
| 01/05/04 (12h) | neige humide | <1.5 (MDL) | |
| 02/05/04(14h) | neige humide | 1.8 | 1.5 |
| 03/05/04 (12h) | neige humide | <1.9 (MDL) | |
| 04/05/04 (8h) ; 3 échantillons | neige dure | 4.2 | 1.5 |
| | | 2.7 | 1.3 |
| | | 3.0 | 1.3 |
| 05/05/04 (12h) | neige fraîche humide | 1.5 | 1.0 |

(*) MDL : Method Detection Limit.
(**) Les incertitudes sur les concentrations ont été calculées en suivant les recommandations spécifiques aux analyses de traces exposées par Neuilly (1996).

Tableau B.2. Résultats des analyses par le FIMS des échantillons de neige de surface prélevés à Ny-Ålesund entre le 17/04 et le 05/05/04.

| Date | Latitude | Longitude | concentration c (pg/g) | incertitude sur c ^(***) (pg/g) |
|---|----------|-----------|---|--|
| 02/07/2004 ^(*) 2 échantillons | 74°58'N | 13°38'W | 3.7 7.0 | 1.4 1.3 |
| 03/07/2004 ^(*) 2 échantillons | 75°09'N | 16°45'W | 7.7 1.7 | 1.6 1.5 |
| 30/07/2004 | 82°53'N | 6°11'W | 4.8 | 1.2 |
| 03/08/2004 | 83°08'N | 4° 22'W | 3.4 | 1.6 |
| 05/08/2004 | 84°38'N | 2°30'E | 4.9 | 1.5 |
| 06/08/2004 | 84°38'N | 4°12'E | 3.1 | 1.1 |
| 07/08/2004 2 échantillons | 84°27'N | 6°42'E | 2.2 3.4 | 1.8 1.5 |
| 08/08/2004 2 échantillons | 84°43'N | 1°12'E | 1.1 7.5 | 1.1 1.2 |
| 08/08/2004 2 échantillons | 84°45'N | 1°10'E | <1.3 (MDL ^(**)) <1.3 (MDL) | |
| 08/08/2004 2 échantillons | 84°32'N | 1°07'E | <1.3 (MDL) 14.7 | 2.6 |
| 08/08/2004 2 échantillons | 84°24'N | 1°08'E | <1.3 (MDL) <1.5 (MDL) | |
| 09/08/2004 2 échantillons | 84°30'N | 2°04'E | 2.0 1.3 | 1.4 1.9 |
| 09/08/2004 | 84°11'N | 1°20'E | 2.0 | 1.2 |
| 11/08/2004 | 82°40'N | 8°27'W | 2.7 | 1.5 |
| 11/08/2004 | 82°50'N | 8°09'W | 1.5 | 2.6 |

^(*) échantillons prélevés par des collaborateurs allemands lors de la campagne précédant la notre à bord du RV Polarstern.
^(**) MDL : Method Detection Limit.
^(***) Les incertitudes sur les concentrations ont été calculées en suivant les recommandations spécifiques aux analyses de traces exposées par Neuilly (1996).

Tableau B.3. Résultats des analyses par le FIMS des échantillons de neige de surface prélevés lors de la campagne à bord du RV Polarstern.

Annexe C. Article 5.

Snow-to-air exchanges of mercury in an Arctic seasonal snow pack in Ny-Ålesund, Svalbard

Christophe P. Ferrari^{a,b,*}, Pierre-Alexis Gauchard^a, Katrine Aspmo^{c,d}, Aurélien Dommergue^a, Olivier Magand^a, Sonia Nagorski^a, Christian Temme^e, Enno Bahlmann^e, Ralf Ebinghaus^e, Alexandra Steffen^f, Cathy Banic^f, Torunn Berg^c, Frédéric Planchon^g, Carlo Barbante^g, Paolo Cescon^g and Claude F. Boutron^{a,h}

^a *Laboratoire de Glaciologie et Géophysique de l' Environnement du C.N.R.S., UMR 5183, 54 rue Molière, BP 96, 38402 Saint Martin d'Hères, France.*

^b *Polytech' Grenoble, Université Joseph Fourier (Institut Universitaire de France), 28 Avenue Benoît Frachon, BP 53, 38041 Grenoble, France.*

^c *Norwegian Institute for Air Research (NILU), Instituttveien 18, P.O. Box 100, N-2027, Kjeller, Norway.*

^d *Department of Chemistry, University of Oslo, P.O. Box 1033, Oslo, Norway.*

^e *Institute for Coastal Research, GKSS Research Centre Geesthacht, D-21502 Geesthacht, Germany.*

^f *Air Quality Research Branch, Meteorological Service of Canada, Environment Canada, 4905 Dufferin St., M3H 5T4-Toronto, Canada.*

^g *Environmental Sciences Department, University of Venice, Calle Larga S. Marta, 2137, I-30123 Venice, Italy*

^h *Unités de Formation et de Recherche de Mécanique et de Physique, Université Joseph Fourier (Institut Universitaire de France), BP 68, 38041 Grenoble, France.*

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

E-mail address: ferrari@lgge.obs.ujf-grenoble.fr

Submitted to Atmospheric Environment (October 2004).

Revised version, 7th July 2005 (accepted).

Key words: Mercury, snow, exchange, production, incorporation quasi liquid layer.

Abstract

Study of Mercury (Hg) cycle in Arctic regions is a major subject of concern due to the dramatic increases of Hg concentrations in ecosystem in the last few decades. The causes of such increases are still in debate, and an important way to improve our knowledge on the subject is to study the exchanges of Hg between atmosphere and snow during springtime. We organized an international study from April 10th to May 10th, 2003 in Ny-Ålesund, Svalbard, in order to assess these fluxes through measurements and derived calculations.

Snow to air emission fluxes of Hg were measured using the flux chamber technique between ~ 0-50 ng/m²/h. A peak in Gaseous Elemental Mercury (G.E.M.) emission flux from the snow to the atmosphere has been measured just few hours after an Atmospheric Mercury Depletion Event (AMDE) recorded on April 22nd 2004. Surprisingly, this peak in G.E.M. emitted after this AMDE did not correspond to any increase in Hg concentration in snow surface. A peak in G.E.M. flux after an AMDE was observed only for this single event but not for the fourth other AMDEs recorded during this spring period.

In the snow pack which is seasonal and about 40 cm depth above permafrost, Hg is involved in both production and incorporation processes. The incorporation was evaluated to ~ (5-40) pg/m²/h. Outside of AMDE periods, Hg flux from the snow surface to the atmosphere was the consequence of G.E.M. production in the air of snow and was about ~ (15-50) ng/m²/h, with a contribution of deeper snow layers evaluated to ~ (0.3-6.5) ng/m²/h. The major part of G.E.M. production is then mainly a surface phenomenon. The internal production of G.E.M. was largely increasing when snow temperatures were close to melting, indicating a chemical process occurring in the quasi liquid layer at the surface of snow grains.

Introduction

Mercury is present in the environment in various chemical forms. In the atmosphere, G.E.M. is the predominant form with concentration ~1.5 ng/m³ and has a lifetime of about one year (Slemr et al., 1985). Oxidized species of mercury are found at lower concentrations (~pg/m³), as particulate mercury (Hg-P) and reactive gaseous mercury (RGM). RGM species are more reactive and soluble than G.E.M. and can be deposited faster onto earth surfaces (Lindberg and Stratton, 1998). Hg(II) is predominant in aquatic reservoirs (i.e. oceans, lakes, cloud water) where it can be transformed into methylmercury. This organic form constitutes the most hazardous species of mercury. It can magnify up the food chain in Arctic

environments, especially in fish and sea mammals. Consequently, native human populations are exposed to this toxic pollutant (Wheatley and Paradis, 1995; Girard and Dumont, 1995).

Reactivity of G.E.M. in the atmosphere is weak except under special conditions in which G.E.M. can be rapidly oxidized. These fast atmospheric processes known as Atmospheric Mercury Depletion Events (AMDEs) have been observed in various places in Arctic regions in Canada (Schroeder et al., 1998; Poissant et al., 2002), USA (Alaska) (Lindberg et al., 2001), Norway (Berg et al., 2003), Greenland (Skov et al., 2004), and in Antarctica (Ebinghaus et al., 2002; Sprovieri et al., 2002; Temme et al., 2003). Hg can be strongly enhanced in the snow surface as the result of deposition of newly formed oxidized forms of Hg (Lu et al., 2001; Lindberg et al., 2002; Berg et al., 2003). Not all AMDEs could be explained by local chemical reactions. For instance in a sub-Arctic site in Quebec at only 55°N, long range transport of air masses already depleted in Hg was the reason for the observed AMDE (Gauchard et al., 2004).

For Ferrari et al. (2004a), Mercury (Hg) in the snow pack is mainly found dissolved in the snow grains (~ 94-97% as Hg^{2+} and ~5% as MeHg^+), while less than 1% is in the interstitial air of snow as G.E.M. Kirk *et al.* (2004) estimated that MeHg was the main specie found in snow originating from High Arctic snow pack. In Arctic snow packs, G.E.M. concentrations decrease exponentially with depth from ~1.5 ng/m³ at the surface to ~0.1 ng/m³ at 120 cm depth in the snow air (Dommergue *et al.*, 2002; Ferrari *et al.*, 2004a). This decrease with depth has been explained as the possible result of fast oxidation processes of G.E.M. on the snow crystal instead of adsorption which is unlikely (Bartels-Rausch et al., 2002; Ferrari et al., 2004a). Oxidation of G.E.M. could lead to the formation of RGM, which is rapidly adsorbed on the surface of the crystals. The snow pack can therefore act as a sink for Hg with an incorporation flux estimated to ~ 5.8-7.0 pg/m²/h (Ferrari et al., 2004a). In some particular conditions due to a well-marked diurnal cycle, well correlated with solar irradiation, G.E.M. concentration in the air of snow can reach levels 2 to 5 fold atmospheric levels, indicating that G.E.M. is produced in the snow pack (Dommergue et al., 2003a, b). The snow pack can then act as a source of Hg to the atmosphere as a possible result of photoreduction and photo-initiated reduction of Hg(II) complexes (Dommergue et al., 2003a, b).

The increase of mercury deposition flux as recorded in sediments (Lockhart et al., 1998) during the last decades may indicate that Hg is accumulated in water systems, where it may become available for methylation. During melting of the snow pack, less than 13% of mercury in the snow pack is re-emitted back to the atmosphere as G.E.M. (Dommergue et al.,

2003b). This ratio of re-emission has been evaluated to up to 2/3 of Hg(II) contained in snow by Steffen *et al.* (2005). As a result, the majority of Hg contained in the snow can enter aquatic ecosystems during snowmelt. In this case, the snow pack acts as an important reservoir of this toxin, bridging the atmosphere with aquatic ecosystems.

In April-May, 2003, we monitored the G.E.M. exchange flux between the snow and the atmosphere in an Arctic site at Ny-Ålesund (Svalbard) to determine the fate of mercury inside a sunlight-irradiated snow pack. We report here variations of i) interstitial G.E.M. at 10-20 cm below the snow surface, and ii) exchange fluxes of G.E.M. between the snow pack and the atmosphere and iii) temporal trend of Hg concentration into snow surface layers.

Experimental Section

Study site and scientific program.

This study was conducted at Ny-Ålesund, Svalbard (78°54'N, 11°53'E) from April 10th, 2003 to May 10th, 2003. Ny-Ålesund is a small village located on the western coast of Spitsbergen, which is the largest island at Svalbard (Fig. 1). Ny-Ålesund is an international Arctic scientific station where a large number of countries have organized research activities. The present study of mercury chemistry in the Arctic involved six teams from Norway, France, Germany, Canada, Italy and United States. The scientific program of this one month field experiment was : 1) to compare currently used methods for measuring atmospheric mercury species during and around AMDEs in order to ensure comparable datasets (Aspmo *et al.*, this issue), 2) to better understand the AMDEs occurring in Arctic atmospheres (Gauchard *et al.*, this issue), and 3) to study the fate of this pollutant in Arctic ecosystems with special attention paid to the snow pack.

Our experimental site was located 300 m away from the housing units, in an electrical thermostated cabin (3m×2m×1.5m) installed before the first winter snowfalls by the French Polar Institute (I.P.E.V.). This cabin, called Ny FID-Sund (FID for France Italia Deutschland), was at 8m a.s.l. at about 100 m from the sea. During this study, we monitored interstitial G.E.M. concentrations, atmospheric G.E.M. concentrations, G.E.M. emission fluxes from the snow to the atmosphere. Snow temperature at 10-20 cm depth, snow surface temperature as well as other data such as meteorological parameters were also recorded at this site. Snow samples (surface and pit) were collected for Hg determination. Radionuclides were also measured for a better description of the snow pack. The snow pack was about 30-40 cm

depth above permafrost. The snow pack was flat, with few sastrugi. The snow pack appeared in fall and melted in May-June. The snow depth around the sampling zone was quite homogeneous as revealed by different pit density profiles.

Elemental gaseous mercury in the air of snow and in the atmosphere.

Ambient GEM concentration were determined by using a Tekran 2537A analyzer located in the Ny FID-Sund cabin. The sample air stream is passed alternatively through two gold cartridges where mercury is preconcentrated. Hg is then thermally released and detected by Cold Vapor Atomic Fluorescence Spectrophotometry (CVAFS). Reliability and performances of the Tekran 2537A were studied in detail elsewhere (Schroeder et al., 1995; Ebinghaus et al., 1999) and during this field study (Temme et al., 2004). This instrument was operated with a 5 min sampling intervals at a flow rate of 0.8 L/min.

GEM concentrations in interstitial air of snow were determined at a depth between 10 and 20 cm below the surface (the exact depth depended on sublimation, melting and fresh snow fall and snow drift) using the GAMAS device (Dommergue et al., 2002). This GAMAS system has been tested successfully in other Arctic sites, for example at Station Nord, Greenland (Dommergue et al., 2002; Ferrari et al., 2004a) and Kuujjuarapik (Canada) (Dommergue et al., 2003a, b), showing quite comparable results for different snow packs. The GAMAS device was connected with a cleaned 5m Teflon line to the Tekran 2537A also used for ambient air (c.f. Fig. 2), which was pumping the air of snow and determining its G.E.M. concentration.

G.E.M. emission fluxes from the snow pack to the atmosphere were measured every 5 minutes using the chamber technique. The flux chamber (FC) was made from a 1 L Nalgene Teflon-FEP bottle, which was half cutted lengthwise. The FC had a volume of 0.5 L and a bottom surface area of 0.014 m². The inlet port of the FC was connected to a ½ Teflon PFA tube. The inlet air was taken from a height of 80 cm above the snow surface in the same height where the Hg-reference concentration was measured (Fig. 2). An outlet port was connected to a Tekran 2537A mercury analyzer with a ¼ Teflon tube. The analyser operated with a flushing flow rate of 0.8 L/min. For flux measurements the FC was pressed about 1 – 2 cm into the snow pack. Fluxes were calculated using the following equation:

$$F = (C_a - C_i) \times \left(\frac{Q}{A} \right) \quad (1)$$

With F the flux in $\text{ng}/\text{m}^2/\text{h}$, C_a the G.E.M. outlet concentration in ng/m^3 , C_i the G.E.M. inlet concentration in ng/m^3 , Q the flushing flow rate in m^3/h and A the bottom surface area in m^2 . Each concentration of G.E.M. is expressed in this study in ng of Hg per cubic meter of air noted ng/m^3 .

Reliability of interstitial air sampling

Mineral and organic compounds such as ozone (Peterson and Honrath, 2001; Albert et al., 2002), nitrogen oxides (Honrath et al., 1999), formaldehyde (Sumner and Shepson, 1999), H_2O_2 (Bales et al., 1995) and recently mercury (Dommergue et al., 2002; Steffen et al., 2002; Ferrari et al., 2004a) have previously been measured in the air of snow using improved techniques that have led to discussions about chemical and physical mechanisms occurring in the snow pack. But these techniques, which necessitate the pumping of air into the snow pack may be problematic because snow is a complex medium influenced by physical, thermal and chemical processes. The transfer of chemicals in the air of snow is driven mainly by two phenomena. The first is diffusion, which is a relatively slow transport process as the result of gradients in concentration and temperature (Albert and Shultz, 2002), and the second is ventilation, which is caused by wind turbulence (Colbeck, 1989; Albert, 1993) and can significantly increase the rate of transfer of chemicals in the air of snow. Pumping of air can generate a significant forced ventilation, especially if the sampling flow rate is above 2 L/min (Albert, 1993). We were not able to avoid this problem of forced ventilation because we needed a significant volume of air to analyze (4 L) even if the flow rate was below 2 L/min (i.e. 0.8 L/min). Furthermore, we were not able to precisely establish the origin of the sampled air, as explained by Dommergue et al. (2003a). As permeability is changing strongly in natural snow packs, we are not then quite sure if the air originates from the vicinity of the probe. Furthermore, when the snow pack contains icy layers, which is the case in this present study, the geometry of air flows becomes really complex. Considering as an approximation that the volume of air sampled corresponded to a sphere of 4 litres, the diameter of such sphere would be roughly ~ 10 cm. The interstitial air sampled inlet was between 10-20 cm, indicating that the air sampled through the snow could then originate from the surface, which then under-estimate the real interstitial air concentration for G.E.M. In conclusion, interstitial GEM concentrations must be taken with care for interpretation of the obtained profile.

Quality Control.

The accuracy of the internal automatic calibration of both 2537A was checked by manual injections of defined amounts of mercury vapour prior and after the measurement campaign. The conformity of both analysers was also checked prior and after the sampling campaign and was better than (0.08 ± 0.06) ng/m³. Hg concentration were corrected for this difference. Blanks of the flux chamber have been checked in regular intervals by measuring the flux over a Teflon sheet. The mean blank was (0.04 ± 0.08) ng/m²/h. Thus the overall uncertainty of the flux measurements was estimated to 0.43 ng/m²/h at a flushing flow rate of 0.8 L/min.

Density, Temperature and Irradiation.

Two sampling sites, 100m apart and 50m away from the cabin, were selected to measure density of 2002-2003 fallen snow (winter period), from the surface to the permafrost. Two snow pits were sampled at different dates, at the beginning (April 13) and the end (April 28) of the campaign. The snow density was determined immediately after retrieval by measuring and weighing core sections.

Snow-pack temperature at 10-20 cm depth as well as surface temperature were measured with highly sensitive temperature probes (Pt 100, Honeywell Control System) inserted in the GAMAS instrument. Solar irradiation was recorded on the roof of the cabin continuously using a pyranometer (Kipp & Zonen, CM 11).

Mercury.

Snow samples (i.e. one pit and surface) were collected for Hg using ultra-clean procedures (Boutron, 1990; Ferrari et al., 2000; Planchon et al., 2004). Surface snow samples (n=24) corresponded to the first 1-3 cm depth and snow pit samples have been collected at three depths (10, 20, and 30 cm) on April 23rd. Teflon tubes were used and snow was acidified prior melting with 1 mL ultrapure concentrated HCl. The snow samples were measured for Hg at the Department of Environmental Science of the University Ca'Foscari of Venice (Italy) using Inductively Coupled Plasma Sector Field Mass Spectrometer (ICP-SFMS) as described elsewhere (Planchon et al., 2004). Detection limit was about ~0.2 ng/L. Briefly, each sample is introduced to the instrument inside a class 100 laminar flow clean bench, is

transferred via a teflon capillary tube into a perfluoroalkoxyl (PFA) microflow nebuliser, where the sample is nebulised into an acid cleaned double-pass PFA spray chamber, and finally is carried into the plasma torch for mass determination. Total Hg concentration in snow is expressed in ng of Hg per liter of water equivalent noted ng/L.

Radionuclides.

^7Be and ^{210}Pb were measured in the snow pack in order to estimate the age of the different snow layers and also to point out any snow transformations such as melting and sublimation using their respective radioactivity properties (i.e., ^7Be ($\tau=53$ days) and ^{210}Pb ($\tau=22.3$ years)). Two pits have been dug for radionuclides determination on April 13th (pit 1) and April 28th (pit 2). Analysis were done by gamma spectrometry using a low background germanium detector (Germanium diode N type) with a relative efficiency of 20% (Pinglot and Pourchet, 1994). The Gamma spectrometer efficiency curve for the desired geometry of samples was determined using standard solution from CEA/France and AMERSHAM/G.B.. A quantitative analysis software (Genie 2000) computes the activity of existing elements and their associated accuracies. Background of the detector was regularly checked after leaving the detector counting for $2 \times 10^5 - 3 \times 10^5$ seconds, every 20 samples. The accuracies for our measurements were about 20% for ^{210}Pb and 50% for ^7Be (for a counting time between 10^5 to 3×10^5 seconds, and 1 σ confidence level).

Results and Discussion

Character of the data

Snow pack characteristics.

The snow pack was about 40 cm thick above permafrost. The cabin snow pits densification values showed perturbed stratigraphies, representative of a “melting profile” according to rather constant density values around $\sim 0.3 \text{ g/cm}^3$. These profiles showed all the characteristics of fresh snow layers perturbed by local warming (temperature above 0°C), freezing and thawing processes (global radiation effect or “thermic crust”), or else wind-driven processes (“windy crust”). The mean accumulation rates were 123 and 113 mm.yr^{-1}

water equivalent for radionuclides pit 1 (April 13) and 2 (April 28), respectively.

Both pits made close to Ny-Ålesund showed that ^7Be concentrations were between 0.115 and 0.595 Bq.kg^{-1} , with corresponding fluxes reaching 14 and 64 Bq.m^{-2} , respectively. For ^{210}Pb , concentrations and flux values were $\sim 0.065\text{-}0.151 \text{ Bq.kg}^{-1}$ and 8-16 Bq.m^{-2} respectively (Fig. 3). The ^7Be profile observed in Ny-Ålesund snow pack cannot be used for correct dating (Fig. 3). Even if the sampling occurred in early spring, the snow pit stratigraphy showed an intercalation of different types of snow, due to percolation, refreezing processes and wind-driven scouring. These processes have impaired the original record and consequently, ^7Be has been washed out, possibly by solubilisation.

Meteorological conditions.

The field study was characterized by two different periods with one first interval of 7 days from April 15th to April 21st and one second interval of 12 days from April 22nd to May 3rd, 2003. The first time interval of seven days was characterized by temperature at the snow surface between -25°C to $+5^\circ\text{C}$ (Fig. 4b). No diurnal-nocturnal patterns of temperature were recorded for that first time period, in contrast with irradiation, for which there was a clear diel signal (see Fig. 4c). The second time period, from April 22nd to May 3rd, 2003, was characterized by clear irradiation (see Fig. 4c) pattern as well as diel temperature patterns at the surface (Fig. 4b) and at 10-20 cm below the snow (Fig. 4a). The temperature profile at 10-20 cm snow depth is offset compared to the surface snow temperature profile, as the result of a delay of ~ 2 hours in heat transfer through the snow pack (the maximum in the cross correlation between surface snow temperature and 10-20 cm snow temperature occurs at a lag of ~ 2 hours; $r^2=0.67$; $n = 6600$). During the second period of 12 days, surface temperature ranged from -25°C at mid-night and -5°C at mid-day. The temperature in the snow was between -18°C to -12°C .

Elemental gaseous mercury profiles in the interstitial air of snow.

Fig. 5a shows the measured G.E.M. concentration above the snow pack and Fig. 5b displays G.E.M. concentration within the snow pack at 10-20 cm below the surface for the whole study period. Just like the temperature data, the mercury concentrations in the interstitial air of snow exhibited two different profiles during the nineteen days of continuous monitoring.

The first period (from April 15th to April 21st) was characterized by high levels of G.E.M. in the air of snow (from 2 to 25 ng/m^3), always well above atmospheric levels. During

this first time period, three AMDEs were recorded: AMDE1 on April 18-19th, AMDE 2a on April 20-21st, and AMDE 2b on April 21st still occurring at the end of the first time period. As was the case for temperature, no diel profile was recorded for G.E.M. concentration in the air of snow.

For the second period from April 22nd to May 3rd 2003, G.E.M. concentration in the air of snow exhibited a similar diurnal pattern as did temperature, peaking around mid-day to concentrations well above the atmospheric signal ($\sim 5 \text{ ng/m}^3$). During this second period, two AMDEs were observed: AMDE 3 on April 28-29th and AMDE 4 on May 1-2nd. For this second period, lower concentrations of about $0.8\text{-}1.1 \text{ ng/m}^3$ in the air of snow were measured when irradiation was the lowest. These minima concentrations were close to or slightly lower than atmospheric ones.

Elemental gaseous mercury emission fluxes profiles.

Fig. 5c displays the continuous G.E.M. emission fluxes from the snow pack to the atmosphere. For these fluxes pattern, we do not observe a grouping of data into the two periods as seen for interstitial G.E.M. and temperature. G.E.M. fluxes exhibited a diurnal pattern correlated with solar irradiation. Maximum emission fluxes were between ~ 30 and $50 \text{ ng/m}^2/\text{h}$ except on April 22nd, where G.E.M. fluxes reached at 08:00 am $\sim 90 \text{ ng/m}^2/\text{h}$, at 09:00 $\sim 230 \text{ ng/m}^2/\text{h}$, and at 10:00 $\sim 90 \text{ ng/m}^2/\text{h}$. From 10:00 am to the end of the afternoon G.E.M. flux stayed at $\sim (50\text{-}60) \text{ ng/m}^2/\text{h}$ and finally decreased to about $10 \text{ ng/m}^2/\text{h}$ at 5:00 pm. Emission fluxes were closed to zero during nighttime.

Temporal trends of Hg surface snow concentrations.

Concentrations to total Hg in the snow samples had a high degree of fluctuation. The mean (\pm SD) total Hg concentrations in the surficial snow during AMDEs ($n=14$) was $11.0\pm 7.8 \text{ ng/L}$, compared with $10.4\pm 4.8 \text{ ng/L}$ during non-AMDE periods ($n=10$) (Fig. 6). The distinction between AMDE and non-AMDE periods was made by evaluating whether the snow sample was collected when atmospheric Hg^0 concentrations were $\sim 1.5 \text{ ng/m}^3$ (non-AMDE) or $< 1.5 \text{ ng/m}^3$ (AMDE). Statistical comparisons of these samples, with their rather large standard deviations, yield no significant differences in the concentrations during AMDE and non-AMDE periods ($p=0.85$, using 2 tailed t-tests). Therefore, the drastic decreases in atmospheric Hg^0 concentrations during AMDEs were not accompanied by concurrent increases in snow Hg concentrations. Or, any increases in snow Hg concentrations that may

have occurred were quickly reversed by Hg re-emittance before snow sampling occurred. The data also indicate that Hg concentrations during AMDEs were not more variable than during non-AMDEs (variances were equal at $p=0.348$, according to Levene's test).

Hg concentrations in snow pits.

The three snow pit samples (from 10, 20, and 30 cm depths) taken on April 23rd showed relatively low variations in their Hg concentrations, from ~7.1-8.5 ng/L (Fig. 6). These concentrations were slightly lower than the average surficial snow Hg concentration of 10.7 ng/L.

Discussions

Balance of Hg in the snow pack.

The Hg concentrations measured in the snow layers of the pit dug on April 23rd, 2003, were ~8 ng/L (between 7.1 and 8.5 ng/L) and the concentrations reported for interstitial air of snow ranged from ~0.8-25 ng/m³. From this result, we can estimate that 1 m³ of snow (taking into account the average density of 0.3 g/cm³) contained ~ 0.8-25 ng of interstitial G.E.M. and ~ 2400 ng of Hg(II) in the snow grains. Hg in the seasonal snow pack of Ny-Ålesund consisted mainly of Hg (II) (more than 99%), especially in form of chlorocomplexes considering the ionic balance in the snow in coastal regions (Dommergue et al., 2003a). G.E.M. in the air of snow represented less than 1%. This Hg balance is in general agreement with the balance obtained by (Ferrari et al., 2004a) for Station Nord snow pack, in which the fraction of interstitial G.E.M. was lower (<0.01%) because G.E.M. production in the air of snow was limited (Ferrari et al., 2004b). Furthermore, the concentrations of Hg(II) at Station Nord were lower (i.e. 0.4-5.0 ng/L) compared to ~8 ng/L obtained here. This difference in Hg(II) concentrations at Station Nord and Svalbard may be due to less pollution present at Station Nord, by the fact that this site could be less influenced and that samples were collected at the end of February/early March, when the area is only weakly influenced by arctic haze.

Incorporation and Production of Hg⁰ in the air of snow.

In most cases, G.E.M. concentrations in the air of snow (~ 0.8-25 ng/m³) were higher than G.E.M. in the atmosphere above the snow pack (~ 1.5-1.6 ng/m³). This was always true

during the first time period (April 15th to April 21st, see Fig. 5a and b) and usually true during the second time period (April 22nd to May 3rd; see Fig. 5a and b). The opposite was true for a few cases during the low irradiation periods (i.e. at twilight even though the irradiation did not reach zero at this time of the year at this latitude). In these latter cases, the concentration of G.E.M. in the air of snow was lower (e.g. 0.8-1.1 ng/m³) than atmospheric concentrations (e.g. 1.5-1.6 ng/m³) leading to an incorporation of G.E.M. in the snow pack except during AMDEs. This phenomenon has already been observed (Dommergue et al., 2003a; Ferrari et al., 2004a, b) at a sub-Arctic location (Kuujjuarapik, Canada) and at Station Nord (Greenland) shortly after polar sunrise. In our present work, these situations of lower concentrations in the air of snow compared to atmospheric ones are of limited number and are probably due to the fact that at this time of year there were 24 hours of daylight, in contrast with Kuujjuarapik (latitude of about 55°N with clear night and day) and to Station Nord, which was studied just after polar sunrise (i.e. February-early March 2002). The calculated incorporation flux of G.E.M. in the air of snow (see Ferrari et al. (2004a) for calculation details) in this study is ~ (5-40) pg/m²/h, which is only slightly higher than what has been calculated by Ferrari et al. (2004a) as (~5.8-7.0) pg/m²/h.

If the periods of incorporation were short in time, the periods of production were clearly dominating the profiles. The emission flux from the snow pack to the atmosphere, neglecting the ventilation by wind is evaluated (see Dommergue et al. (2003b) for details) to ~ (0.3-6.5) ng/m²/h, which is in good agreement with the emission fluxes measured or calculated for other Arctic and sub-Arctic sites (i.e. ~ (1.5-2.5) ng/m²/h (Dommergue et al., 2003b) , and ~ (1-8) ng/m²/h (Schroeder et al., 2003).

Role of the quasi-liquid layer on Hg^o production.

Careful examination of the profiles of G.E.M. in interstitial air, irradiation and patterns of temperature (above and in the snow), yields more details about the physical parameters governing the production of G.E.M. in the snow.

The first period with high concentrations of G.E.M. in the interstitial air (up to 25 ng/m³ on April 19th, 2003; Fig. 5b) seemed to follow roughly the same trend than the temperature profiles recorded both above and in the snow (Fig. 4a, b). The profile of G.E.M. in the air of snow for that time period did not follow the irradiation pattern. The second time period, from April 22nd, 2003 to May 3th, 2003 was characterized by clear daily variations in interstitial G.E.M. concentrations in phase with irradiation and temperature profile above the snow. The snow temperature profile is here shifted by a lag of ~ 2 hours compared to surface

temperature, corresponding to the time necessary for the heat transfer from the atmosphere to the snow.

G.E.M. production seemed to be linked to the snow temperature for both periods, which indicates that temperature is a key parameter governing the production of G.E.M. in the interstitial air. But considering the second period, the 2 hours offset let us conclude that temperature was not directly affecting the production of G.E.M. It had an indirect effect. An increase in temperature may have increased surfaces of disordered layers on snow crystals, known as quasi-liquid layers (e.g. Döppenschmidt and Butt, 2000). This quasi liquid layer has been already pointed out to be an extremely active chemical reactor (Takenaka et al., 1992). That means that the production process should be largely enhanced, when snow temperature is increasing by increasing quasi-liquid layers, leading to a higher emission flux of G.E.M. from the snow to the atmosphere. The production of G.E.M. was not driven only by temperature and was also linked to irradiation (Dommergue et al., 2003a; Ferrari et al., 2004a). This suggests a mechanism dependent on photochemistry, as described with both field and laboratory experiments (Lalonde et al., 2002; Dommergue, 2003). Furthermore, when snow melts at the surface of the snow grains, the albedo of the crystal surface changes leading to changes in solar penetration which can then activate more efficiently photochemical processes.

Field Measurement of Snow to Air exchanges of Hg⁰.

Contrary to what was observed for G.E.M. concentration in interstitial air, the G.E.M. measured flux profile did not exhibit two different patterns during the period of study (see Fig. 4 b, c). G.E.M. flux from the snow pack to the atmosphere exhibited a diel pattern correlated with solar irradiation for the whole period of study. It was as though the G.E.M. emission flux was governed by atmospheric parameters, specifically irradiation but not by snow parameters. Comparing fluxes measured with the chamber technique (Fig. 4c) and fluxes estimated in the previous paragraph (i.e. from $\sim(0.3-6.5)$ ng/m²/h), we can estimate that the production in the snow pack did not contribute significantly to the total G.E.M. emission from the snow. The main contribution could be the emission from the snow surface directly exposed to direct solar irradiation as the result of photoreduction of Hg(II) complexes at the surface. This hypothesis could be reinforced by the emission flux of G.E.M. shortly after the AMDE recorded on April 22nd. The G.E.M. flux peaked to ~ 230 ng/m²/h after this AMDE, indicating that a large part of the Hg deposited onto the snow surface was directly re-emitted back to the atmosphere. This idea is corroborated by our results showing no change in the Hg

snow concentrations during and after AMDEs. Nevertheless, this assumption has to be taken with great care since only one single re-emission event has been measured. This event seemed to be a local event as described by Gauchard et al., (this issue) that could lead to fast deposition and re-emission once deposited even if not change in Hg concentration in surface snow was observed.

Hg concentration in surface snow.

During the period of study, surface snow concentration in mercury does not fluctuate strongly (Fig. 6). This assumption was particularly true when comparing Hg concentrations of snow sampled during AMDE periods and non-AMDE periods. For the two first AMDEs, the fact that no Hg deposition onto snow surfaces was observed (Fig. 6) could be explained as these two AMDEs had long range transport origin, corresponding more to already depleted air masses in Hg (see Gauchard et al., this issue, for more explanation). The AMDE 2b (Fig. 6) could be attributed to a more local chemistry (Gauchard et al., this issue) but no significant increase in Hg concentration in surface snow had been observed after the event. Nevertheless, a large peak in G.E.M. flux was observed at the end of this AMDE. This fact let us suppose that eventual deposited Hg(II) complexes have been photo-reduced with a delay corresponding to the presence of active sunlight conditions, leading re-emissions of G.E.M. from the snow pack. Events 3 and 4 are likely to have regional (i.e. $\sim 10^2$ km, see Gauchard et al., this issue) origin. The fact that no Hg concentration change in surface snow was observed for both AMDEs 3 and 4 could be explained by a really heterogeneous Hg deposition over regional surfaces for these kind of events.

Summary and Conclusions

The present study pointed out Hg exchanges between the atmosphere and the snow pack of Ny-Ålesund during Spring 2003. During winter, snow pack is formed by successive snow precipitations. The snow pack mainly consisted of Hg(II) (~ 2400 ng/m³ of snow of ~ 0.3 g/cm³ density). G.E.M. in interstitial air represented less than 1% of Hg in snow.

The exchange of Hg between the snow pack and the atmosphere can occur both by oxidizing G.E.M. in the air of snow and by reducing Hg(II) in G.E.M., released into the interstitial air. Considering that the average time periods where both phenomena occurred were ~ 2 hours per day for G.E.M. consumption and ~ 22 hours for G.E.M. production, the

respective fluxes were $\sim (10-80)$ pg/m² and $\sim (7-140)$ ng/m² per day. Snow temperature plays a key role on internal photo-production of G.E.M., certainly by increasing the very reactive medium at the surface of snow grains known as quasi liquid layer. In addition, Hg emission flux from the snow surface to the atmosphere was near of ~ 0 ng/m²/h during nighttimes and $\sim (30-50)$ ng/m²/h at mid-day and outside of AMDE periods. The G.E.M. emission flux clearly correlated with solar radiation and is also reflected by the diurnal oscillation of atmospheric mercury. The G.E.M. emission flux from the snow pack to the atmosphere is probably a surface phenomenon but it appears clearly in this study that deposition fluxes of mercury to the snow surface are under estimated. A mean emission flux of G.E.M. of just 2-5 ng/m²/h for a month duration would empty the whole snow pack. Our understanding of the air surface exchange of G.E.M. from the snow to the atmosphere and from the atmosphere to the snow pack is rather poor and needs to be improved for future studies so as to better assess the Hg balance in Arctic snow packs.

In this study, we observed for 2003 spring that AMDEs did not seem to be an additional source of Hg on the snow pack since that only one AMDE contributed to Hg deposition and this Hg deposited by this pathway appeared to be rapidly re-emitted back to the atmosphere. Other studies done in other Arctic sites indicate a possible accumulation of Hg in snow in spring (Lu et al., 2001; Lindberg et al., 2002; Berg et al., 2003). All these observations seem to prove that each AMDE recorded in the different Arctic sites are leading to very different consequences in term of Hg deposition, as possibly explained by the fact deposition could be really heterogeneous and that once deposited onto the snow, Hg species could have different behavior under spring sun-light exposition. These questions open then new research fields so as to better understand the missing link in polar mercury cycle.

Acknowledgements

This research was funded by the French polar Institute I.P.E.V. [Institut Paul-Emile Victor, program CHIMERPOL 399], the A.D.E.M.E. (Agence de l'Environnement et de la Maîtrise de l'Energie, Programme 0162020), the French Ministry of Environment and Sustainable Development and the CNRS [Centre National de la Recherche Scientifique]. Claude Boutron and Christophe Ferrari thank the Institut Universitaire de France (I.U.F.) for its financial help for this research. We thank Franck Delbart and Martin Mellet from the I.P.E.V. for their constant help during the field experiments. We would like to express our

great thanks to the Alfred Wegener Institute (A.W.I) and especially the Koldewey station and its staff, the Norwegian Polar Institute and the Kings Bay for their help during our stay. We all thanks Torunn Berg and NILU to have organized this international Hg campaign in this wonderful place. A great thank for the two anonymous reviewers who increase the quality of the paper with their comments.

References

- Albert, M. R., 1993. Some numerical experiments on firn ventilation with heat transfer. *Annals of Glaciology* 18, 161-165.
- Albert, M.A., Grannas, A.M., Bottenheim, J., Shepson, P.B., and Perron F.E., Jr., 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. A., Shultz, E. F., 2002. Snow and firn properties and air-snow transport processes at Summit. *Atmospheric Environment* 36, 2789-2797.
- Aspmo, K., Gauchard, P.-A., Steffen, A., Temme, C., Berg, T., Bahlmann, E., Banic, C., Dommergue, A., Ebinghaus, R., Ferrari, C., Pirrone, N., Sprovieri, F., Witeboe, G., 2004. Measurements of atmospheric mercury species during an international study of mercury depletion events at Ny-Ålesund, Svalbard, spring 2003. How reproducible are our present methods? *Atmospheric Environment*, this issue.
- Bales, R. C., Losleben, M. V., McConnell, J. R., Fuhrer, K., Neftci, A. 1995. H₂O₂ in snow, air, and open pore space in firn at Summit, Greenland. *Geophysical Research Letters* 22(10), 1261-1264.
- Bartels-Rausch, T., Jöri, M., and Ammann, M. Adsorption of mercury on crystalline ice, Annual Report 2002- Laboratory for radiochemistry and environmental chemistry-Paul Scherrer Institut, Villigen, Switzerland.
- Berg, T., Sekkesaeter, S., Steinnes, E., Valdal, A-K., Wibetoe, G. 2003. Springtime depletion of mercury in the European Arctic as observed at Svalbard. *Science of The Total Environment* 304, 43-51.
- Boutron, C.F., 1990. A clean laboratory for ultra-low concentration heavy metal analysis. *Fresenius Journal of Analytical Chemistry* 337, 482-491,.
- Colbeck, S. C. 1989. Air movement in snow due to windpumping. *Journal of Glaciology* 35(120), 209-213.

- Dommergue, A., Ferrari, C.P., and Boutron, C.F. 2002. First investigation of an original device dedicated to the determination of gaseous mercury in interstitial air of snow. *Analytical and Bioanalytical Chemistry* 375,106-111.
- Dommergue, A., Ferrari, C.P., Poissant, L., Gauchard, P-A., and Boutron, C.F. 2003a. Chemical and photochemical processes at the origin of the diurnal cycle of gaseous mercury within the snow-pack at Kuujjuarapik, Whamagoostui, Québec. *Environmental Science and Technology* 37, 3289-3297.
- Dommergue A., Ferrari C.P., Gauchard P.A., Boutron C.F., Poissant L., Pilote M., Jitaru P., and Adams F. 2003b. The fate of mercury species in a sub-arctic snowpack during snowmelt. *Geophysical Research Letters* 30, 1621, doi: 10.1029/2003GL017308.
- Dommergue, A. Dynamique du mercure dans les neiges de hautes et moyennes latitudes : Etudes in situ et en conditions simulées des mécanismes de réactivité chimique et d'échanges. PhD thesis, University of Grenoble, 2003 (<http://lgge.obs.ujf-grenoble.fr/publisience/theses/these-dommergue.pdf>).
- Döppenschmidt, A., Butt, H.-J., 2000. Measuring the Thickness of the Liquid-like Layer on Ice Surfaces with Atomic Force Microscopy. *Langmuir* 16 (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., 1999. International field intercomparison measurements of atmospheric mercury species at Mace Head, Ireland. *Atmospheric Environment* 33 (18), 3063-3073.
- Ebinghaus, R., H. Kock, C. Temme, J. Einax, A. Löwe, A. Richter, J. Burrows, and W.H. Schroeder, 2002. Antarctic springtime depletion of atmospheric mercury, *Environmental Science and Technology* 36, 1238-1244.
- Ferrari, C.P., Moreau, A.L., and 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., and Boutron, CF. 2004a. Profiles of mercury in the snow pack at Station Nord, Greenland shortly after polar sunrise. *Geophysical Research Letters* 31, L03401, doi: 10.1029/2003GL018961.
- Ferrari, C.P., Dommergue, A., Boutron, C.F., Skov, H., and Jensen, B. 2004b. Nighttime production of elemental gaseous mercury in interstitial air of snow at Station Nord, Greenland. *Atmospheric Environment* 38, 2727-2735.
- Gauchard P.-A., Ferrari C.P., Dommergue A., Poissant L., Pilote M., Gueheneux G., Boutron

- C.F., Baussand P. 2004. Atmospheric particle evolution during a nighttime atmospheric mercury depletion event in sub-Arctic at Kuujjuarapik/Whapmagoostui, Québec, Canada. *Science of the Total Environment*, in press, doi:10.1016/j.scitotenv.2004.05.022.
- Gauchard, P.-A., Aspö, K., Temme, C., Steffen, A., Ferrari, C., Berg, T., Ström, J., Dommergue, A., Bahlmann, E., Magand, O., Planchon, F., Ebinghaus, R., Banic, C., Nagorski, S., Baussand, P., Boutron, C., 2004. Characterizing Atmospheric Mercury Depletion Events recorded during an international study of mercury in Ny-Ålesund, Svalbard, spring 2003. *Atmospheric Environment*, this issue.
- Girard, M., Dumont, C. 1995. Exposure of James Bay Cree to methylmercury during pregnancy for the years 1983-91. *Water Air and Soil Pollution* 80(1), 13-19.
- 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(6), 695-698.
- 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 (2), 174 -178.
- Lindberg, S.E., 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., and Stevens, R., 2001b. Formation of Reactive Gaseous Mercury in the Arctic: Evidence of Oxidation of Hg⁰ to Gas-Phase Hg-II Compounds after Arctic Sunrise, *Water Air and Soil Pollution*, 1 (5/6), 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 (6), 1245-1256.
- 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(2), 163-173.
- 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, 2001. Magnification of atmospheric mercury deposition to polar regions in springtime: the link to tropospheric ozone depletion chemistry, *Geophysical Research Letters* 28 (17), 3219-3222.
- Peterson, M. C., Honrath, R. E. 2001. Observations of Rapid Photochemical Destruction of

- Ozone in Snowpack Interstitial Air. *Geophysical Research Letters* 28(3), 511-514.
- Pinglot, J.F., Pourchet, M. 1994. Spectrométrie Gamma à très bas niveau avec Anti-Compton NaI (Tl) pour l'étude des glaciers et des sédiments. Note CEA-N-2756, ISSN 0429-3460.
- Planchon F.A.M., Gabrielli P., Gauchard, P.-A., Dommergue, A., Barbante, C., Boutron, C.F., Cairns, W.R.L., Capodaglio, G., Cescon, P., Cozzi, G., Ferrari, C.P., Nagorski, S.A., Varga, A., and Wolff, E.W. 2004. Direct determination of mercury at sub-picogram per gram level in polar snow and ice by ICP-SFMS. *Journal of Analytical Atomic Spectroscopy* 19, 823-830 doi:10.1039/B402711F.
- Poissant L, Dommergue A, Ferrari C.P., 2002. Mercury as a global pollutant. In: Boutron CF, editor. *J Phys IV*, EDP Sciences, 143-160
- Schroeder, W.H., Ebinghaus, R., Shoeib, M., Timoschenko, K., Barrie, L.A., 1995. Atmospheric mercury measurements in the northern hemisphere from 56° to 82.5° latitude. *Water Air and Soil Pollution* 80, 1227-1236.
- Schroeder, W.H., K.G. Anlauf, L.A. Barrie, J.Y. Lu, A. Steffen, D.R. Schneeberger, and Berg, T., 1998. Arctic springtime depletion of mercury, *Nature* 394, 331-332.
- Schroeder, W.H., Steffen, A., Scott, K., Bender, T., Prestbo, E., Ebinghaus, R., Lu, J.Y., and Lindberg, S. 2003. Summary report: first international Arctic atmospheric mercury research workshop Conference Report. *Atmospheric Environment* 37, 2551-2555.
- Skov, H., Christensen, J., Goodsite, M. E., Heidam, N. Z., Jensen, B., Wåhlin, P., Geernaert, G. , 2004. Fate of Elemental Mercury in the Arctic during Atmospheric Mercury Depletion Episodes and the Load of Atmospheric Mercury to the Arctic. *Environmental Science and Technology*, 38, 2373-2382.
- Slemr, F., Schuster, G., and Seiler, W., 1985. Distribution, speciation, and budget of atmospheric mercury., *Journal of Atmospheric Chemistry* 3, 407-434.
- Sprovieri, F., Pirrone, N., Hedgecock, I.M., Landis , M.S., Stevens, R., 2002. Intensive atmospheric mercury measurements at Terra Nova Bay in Antarctica during November and December 2000. *Journal of Geophysical Research* 107, Art No 4722.
- 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(15-16), 2653-2661.
- Sumner, A. L., Shepson, P. B., 1999. Snow pack production of formaldehyde and its effect on the Arctic troposphere. *Nature* 398, 230-233.
- Takenaka, N., Ueda, A., Maeda, Y., 1992. Acceleration of the rate of nitrite oxidation by freezing in aqueous solution. *Nature* 358, 736-738.

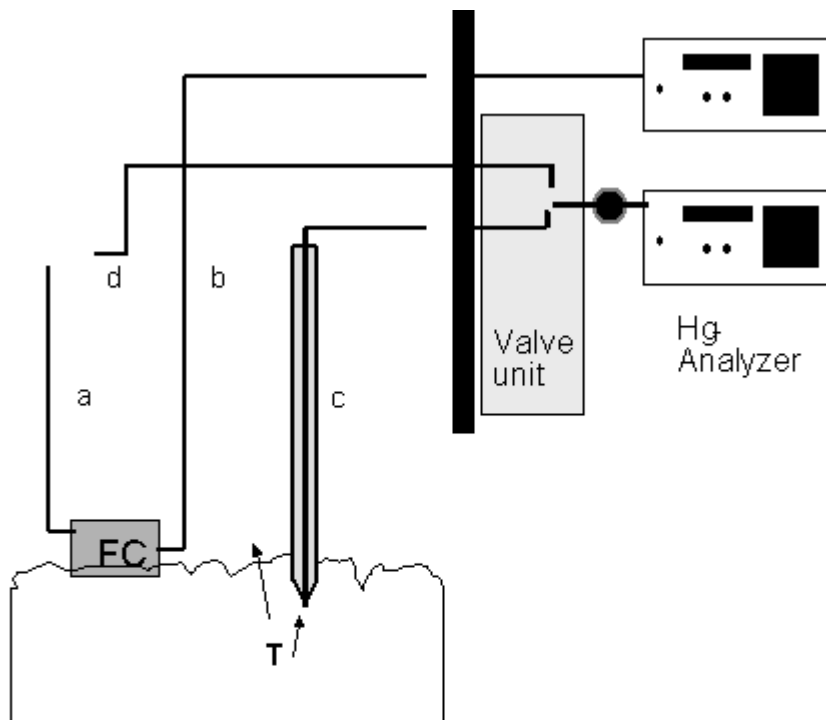
- Temme, C., Einax, J. W., Ebinghaus, R., Schroeder, W. H. Measurements of Atmospheric Mercury Species at a Coastal Site in the Antarctic and over the South Atlantic Ocean during Polar Summer. *Environmental Science and Technology* 37(1), 22-31, 2003.
- Temme, C., Aspö, K., Bahlmann, E., Banic, C., Berg, T., Dommergue, A., Ebinghaus, R., Ferrari, C., Gauchard, P.-A., Magand, O., Pirrone, N., Planchon, F., Sprovieri, F., Steffen, A., 2004. Repeatability and reproducibility of data from different groups and locations in Ny-Ålesund during the hg-campaign 2003. *Materials and geo-environment* 51 (3), 2042-2045.
- Wheatley, B., Paradis, S., 1995. Exposure of Canadian Aboriginal Peoples to methyl mercury. *Water Air Soil Pollution* 80(1), 3-11.

Figure captions

- Fig. 1: Localisation of Svalbard, Norway. The field campaign took place in Ny-Ålesund, North-East of the major Island.
- Fig. 2: Schematic diagram of the experimental set up used for interstitial air of snow Hg° monitoring and Hg° flux from the snow to the atmosphere.
- Fig. 3: ${}^7\text{Be}$ and ${}^{210}\text{Pb}$ massic activity (mBq.Kg^{-1}) in the seasonal snow pit in Ny-Ålesund, Spitsberg, Norway on April 22nd, 2003.
- Fig. 4: (a) Snow temperature ($^{\circ}\text{C}$), (b) Surface temperature ($^{\circ}\text{C}$), (c) Solar irradiation (W/m^2) for April 16th to May 4th, 2003 at Ny-Ålesund, Spitsberg, Norway.
- Fig. 5: (a) Ambient Hg° concentrations (ng/m^3) (5 AMDEs are reported, AMDE 1 (\clubsuit), AMDE 2a (\blacklozenge), AMDE 2b (\heartsuit), AMDE 3 (\spadesuit), AMDE 4 (\blacktriangledown)), (b) Snow-pack interstitial air Hg° concentrations at 10-20 cm below the surface (ng/m^3), (c) Hg° flux from the snow to the atmosphere ($\text{ng/m}^2/\text{h}$), for April 16th to May 4th, 2003 at Ny-Ålesund, Spitsbergen, Norway.
- Fig. 6: Total Hg in surface snow (ng/L) (grey vertical bars) and Ambient Hg° (ng/m^3) (black line) for April 16th to May 4th, 2003 at Ny-Ålesund, Spitsberg, Norway. For April 23, 2003, Total Hg concentration in a pit dug near the Ny FID-Sund cabin was measured from the surface to the bottom of the snow pack (vertical open bars).



Figure 1.



a : inlet line flux chamber ; b : sampling line flux chamber, c: Gammas device interstitial air; d: ambient air ~80 cm above the surface; T: temperature measurements

Figure 2.

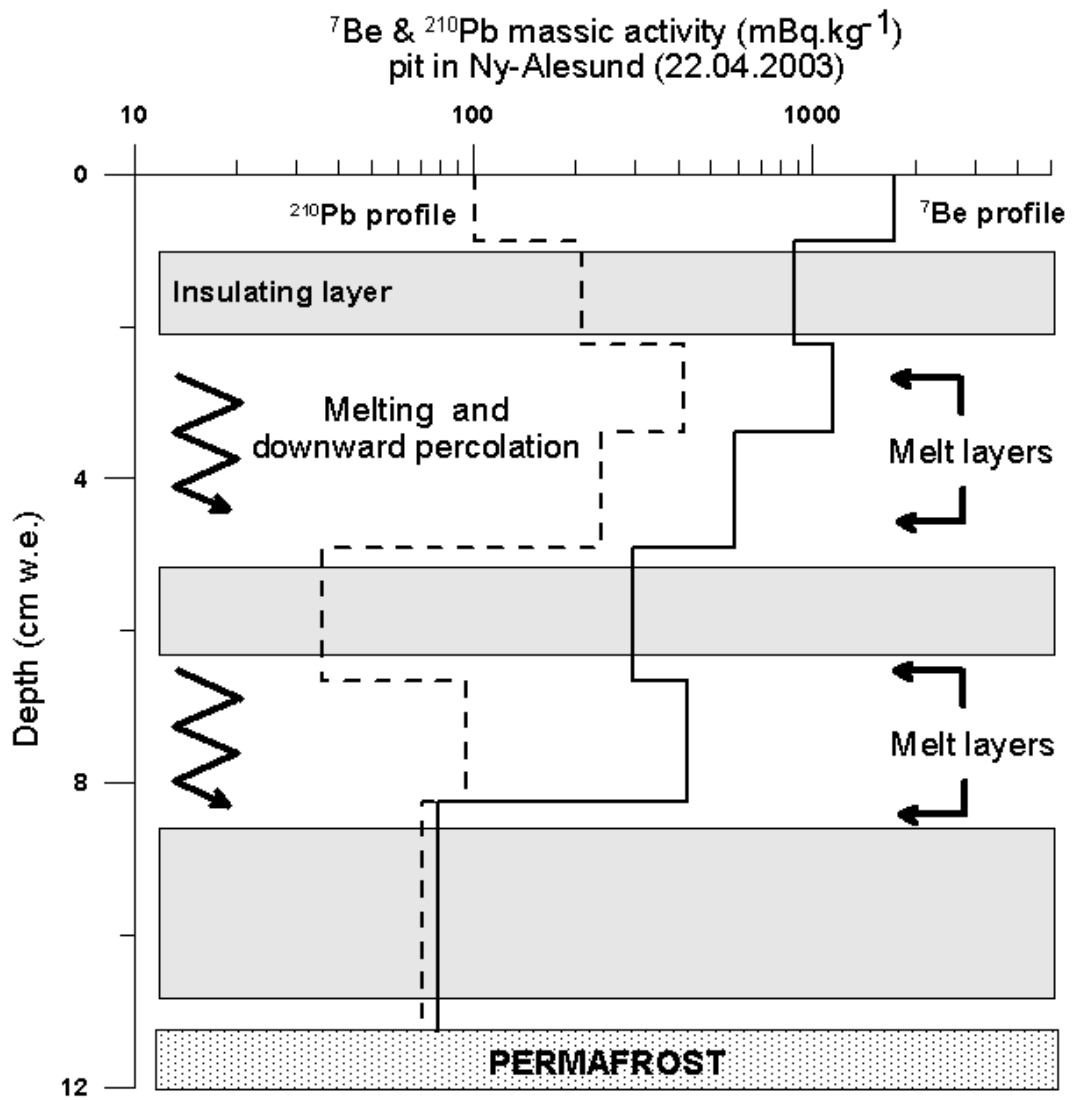


Figure 3.

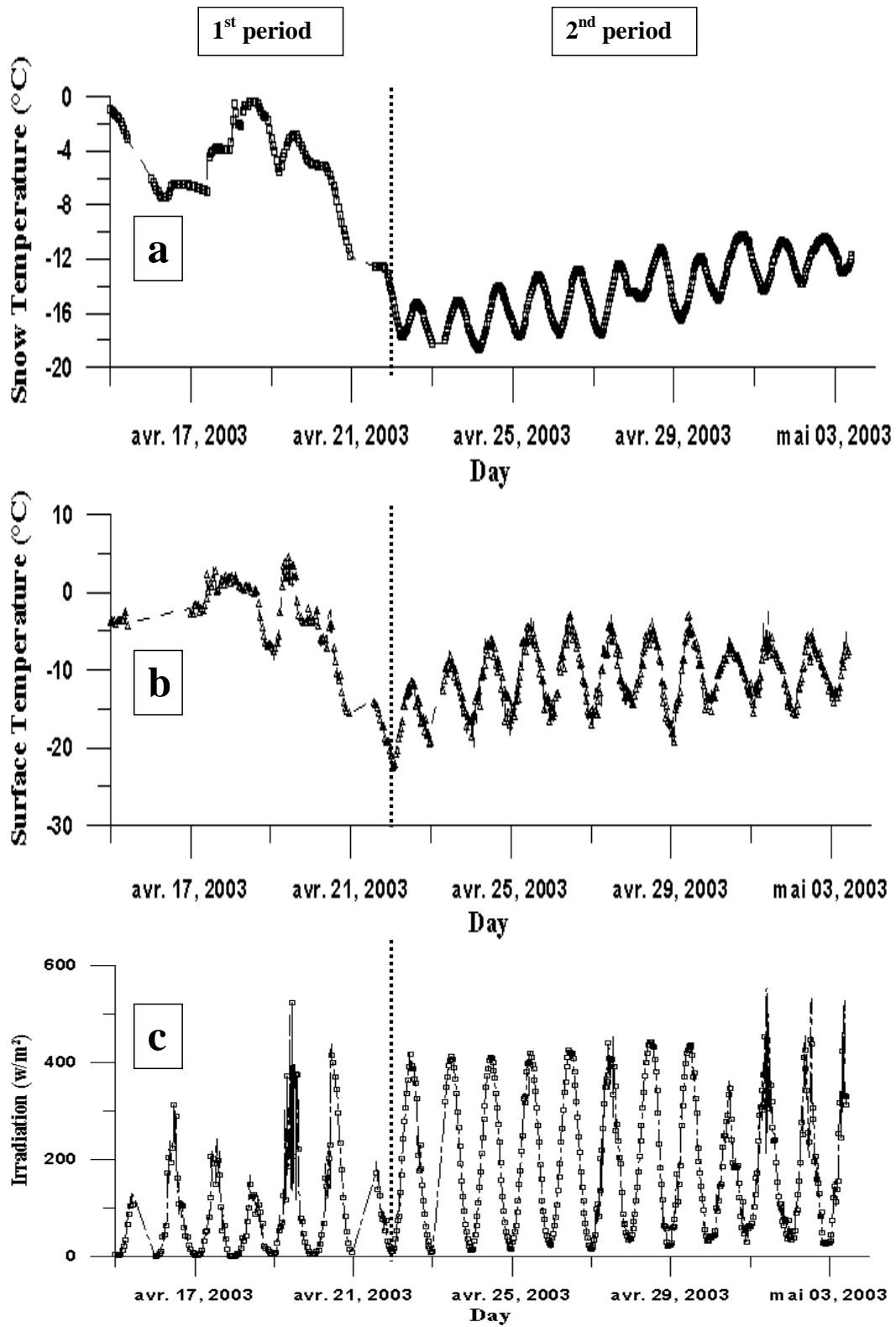


Figure 4.

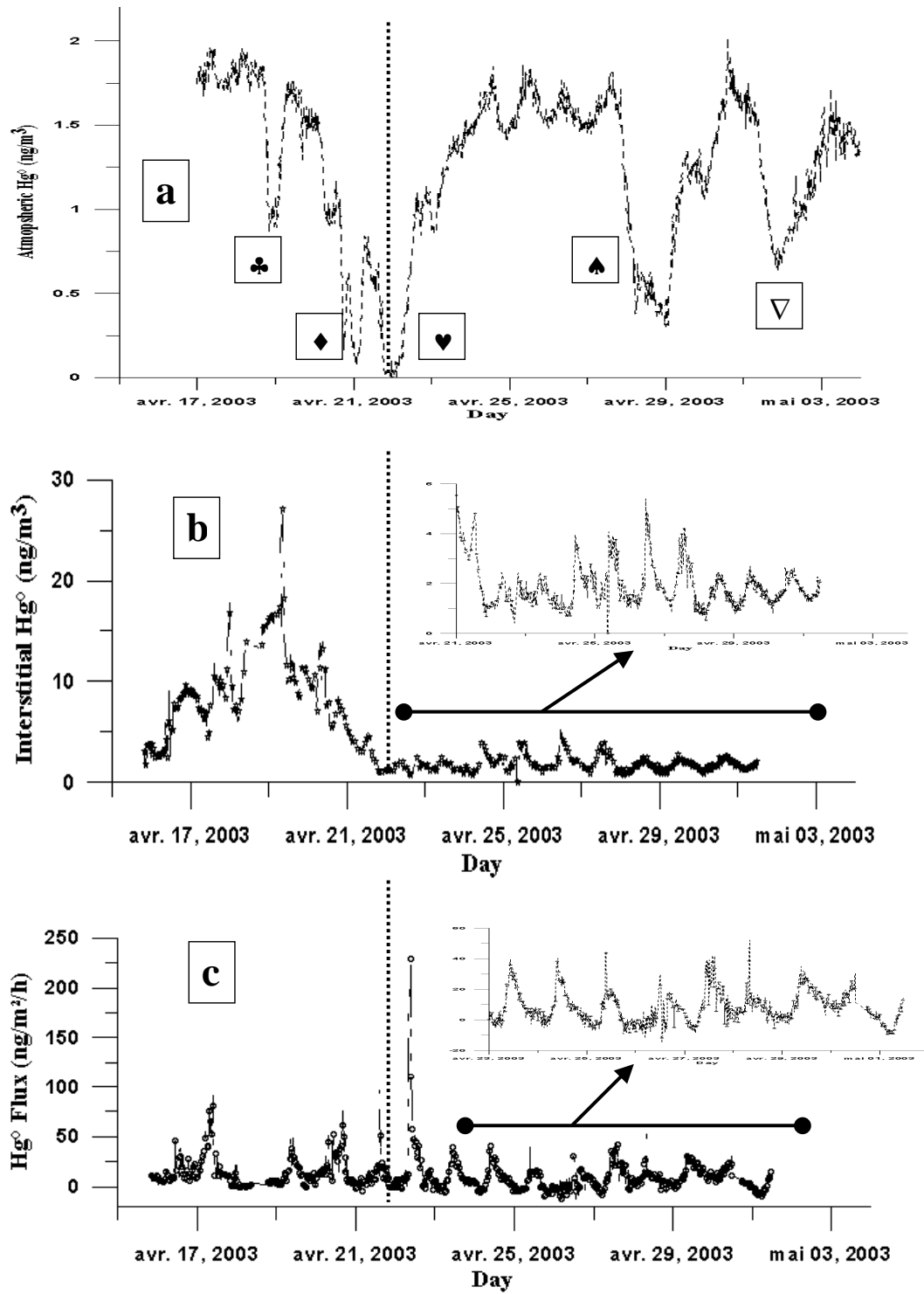


Figure 5.

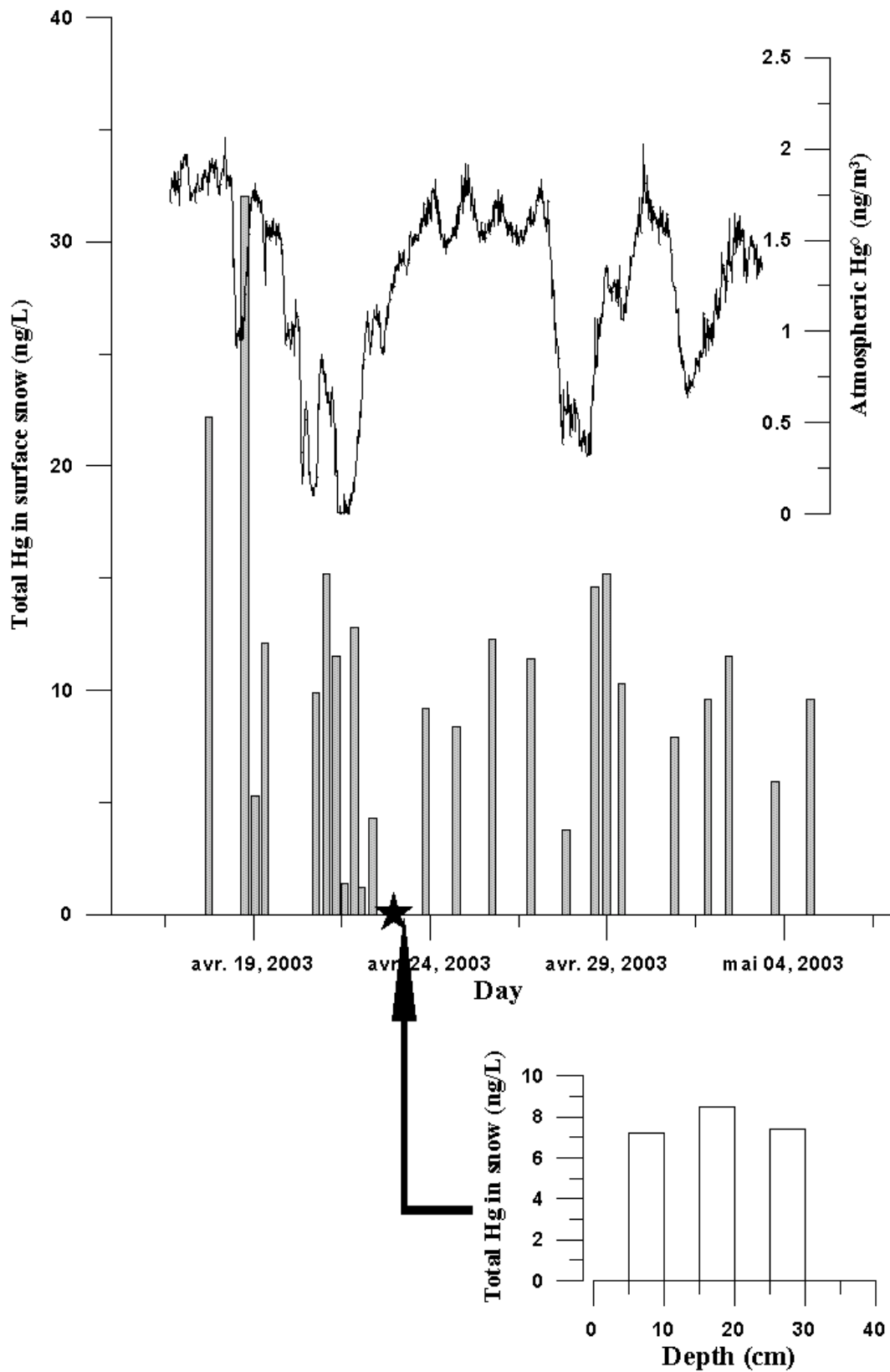


Figure 6.

Annexe D. Résultats préliminaires de la campagne effectuée en 2005.

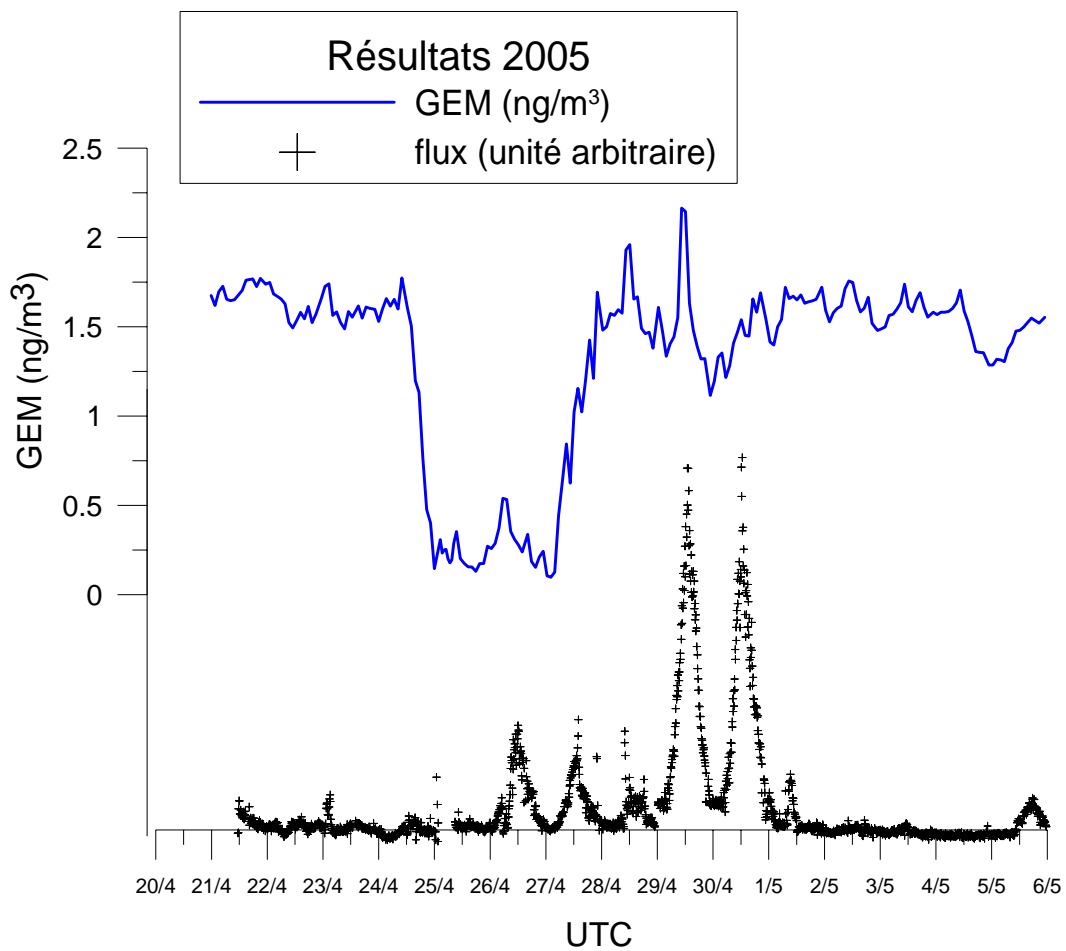


Figure D.1. Séries temporelles du GEM et des flux de mercure gazeux de la neige vers l'atmosphère (en unité arbitraire) du 20/04/05 au 06/05/05.

Liste des figures et des tableaux

Liste des figures.

Chapitre I.

| | |
|--|----|
| Figure I.1. Photographie d'une gouttelette de mercure élémentaire Hg⁰. | 18 |
| Figure I.2. Photographie d'un minerai de cinabre HgS. | 19 |
| Figure I.3. Représentation schématique du cycle biochimique du mercure dans l'environnement. | 22 |
| Figure I.4. Illustration des premiers AMDEs observés à Alert en 1995. | 31 |
| Figure I.5. Carte de l'Arctique et localisation des stations où des AMDEs ont été observés. | 32 |

Chapitre II.

| | |
|--|----|
| Figure II.1. Représentation schématique d'une unité de spéciation Tekran. | 45 |
| Figure captions ; article 1 (3 figures) | 66 |
| Figure II.2. Diagrammes illustrant l'élimination de données aberrantes. | 73 |
| Figure II.3. Diagrammes en « boîtes à moustaches » des séries de données corrigées. | 74 |
| Figure II.4. Séries temporelles obtenues lors de la campagne à bord du RV Polarstern. | 74 |
| Figure II.5. Distribution de la série de données de l'analyseur #135 des 21, 22 et 23 août 2004. | 77 |

Chapitre III.

| | |
|---|-----|
| Article 2. (10 figures) | 86 |
| Figure captions ; article 3 (6 figures) | 113 |
| Figure III.1. Séries temporelles de GEM et d'O₃ lors de la campagne à Ny-Ålesund (2004). | 121 |
| Figure III.2. Températures et GEM pour les campagnes à Ny-Ålesund (2003 et 2004). | 123 |
| Figure III.3. Température et GEM pour la campagne à bord du RV Polarsetrn en été 2004. | 125 |

Chapitre IV.

| | |
|--|-----|
| Article 4 (5 figures). | 133 |
|--|-----|

Annexe A.

| | |
|---|-----|
| <u>Figure A.1. Localisation de Kuujjuarapik/Whampangoostui et photographie du site.</u> | 151 |
| <u>Figure A.2. Localisation de Ny-Ålesund et photographies des 3 sites.</u> | 152 |
| <u>Figure A.3. Photographie du RV Polarstern.</u> | 153 |
| <u>Figure A.4. Carte du trajet effectué à bord du navire durant la campagne.</u> | 153 |

Annexe C.

| | |
|--|-----|
| <u>Figure captions ; article 5 (6 figures)</u> | 178 |
|--|-----|

Annexe D.

| | |
|---|-----|
| <u>Figure D.1. GEM et flux de mercure gazeux de la neige vers l'atmosphère (campagne 2005).</u> | 185 |
|---|-----|

Liste des tableaux.

Chapitre I.

| | |
|--|----|
| <u>Tableau I.1. Pourcentages d'émission en GEM, RGM et PM sources anthropiques de mercure.</u> | 25 |
| <u>Tableau I.2. Réactions d'oxydation du mercure pouvant intervenir lors des AMDEs.</u> | 36 |

Chapitre II.

| | |
|---|----|
| <u>Tableau II.1. Différents instruments utilisés lors de nos campagnes de terrain.</u> | 46 |
| <u>List of tables ; article 1 (2 tableaux)</u> | 70 |
| <u>Tableau II.2. Principales caractéristiques des séries de données pour la période 1.</u> | 79 |
| <u>Tableau II.3. Principales caractéristiques des séries de données pour la période 2.</u> | 79 |
| <u>Tableau II.4. Principales caractéristiques des séries de données pour la période 3.</u> | 80 |
| <u>Tableau II.5. Principales caractéristiques des séries de données pour la période 4.</u> | 80 |
| <u>Tableau II.6. Moyennes arithmétiques et écart-types des différentes séries de données.</u> | 81 |

Chapitre III.

| | |
|---|-----|
| <u>List of tables ; articles 3 (2 tableaux)</u> | 118 |
|---|-----|

Chapitre IV.

| | |
|--|-----|
| <u>Article 4 (5 tableaux).</u> | 133 |
|--|-----|

Annexe B.

| | |
|---|-----|
| <u>Tableau B.1. Résultats des analyses des échantillons de Ny-Ålesund de 2003.</u> | 155 |
| <u>Tableau B.2. Résultats des analyses des échantillons de Ny-Ålesund de 2004.</u> | 156 |
| <u>Tableau B.3. Résultats des analyses des échantillons de la campagne à bord du RV Polarstern.</u> | 157 |

Glossaire

| | |
|----------------------------------|--|
| AMAP | Arctic Monitoring and Assessment Programme |
| AMDE | Atmospheric Mercury Depletion Event (<i>Episodes d'appauvrissement du mercure atmosphérique</i>) |
| AWI | Alfred Wegener Institute |
| CEN | Centre d'Etudes Nordiques |
| CHIMERPOL | Chimie du Mercure en zone Polaire |
| CNR | Consiglio Nazionale delle Ricerche |
| DMPS | Differential Mobility Particle Sizer |
| FIMS | Flow Injection Mercury System |
| GEM | Gaseous Elemental Mercury (<i>Mercuré élémentaire gazeux</i>) |
| GKSS | Gesellschaft für Kernenergieverwertung in Schiffbau und Schifffahrt |
| GOME | Global Ozone Monitoring Experiment |
| Hg⁰ ou Hg(0) | mercure élémentaire |
| Hg²⁺ ou Hg(II) | mercure divalent (au degré d'oxydation +II) |
| Hg_R | mercure réactif |
| Hg_T | mercure total |
| IARC | International Agency for Research on Cancer |
| ICP-MS | Inductively Coupled Plasma Mass Spectrometry |
| ICP-SFMS | Inductively Coupled Plasma Sector Field Mass Spectrometry |
| IPEV | Institut Paul-Emile Victor |
| LGGE | Laboratoire de Glaciologie et Géophysique de l'Environnement |
| LOE | Low Ozone Event (<i>Episodes d'appauvrissement de l'ozone troposphérique</i>) |
| MDL | Method Detection Limit |
| NILU | Norsk Institutt for Luftforskning |
| NIST | National Institute of Standards and Technology |
| OPC | Optical Particle Counter |
| PM | Particulate Mercury (<i>Mercuré particulaire</i>) |
| RGM | Reactive Gaseous Mercury (<i>Mercuré réactif gazeux</i>) |
| RV | Research Vessel |
| UNEP | United Nations Environment Programme |
| US EPA | United States Environmental Protection Agency |
| UTC | Coordinated Universal Time |
| WHO | World Health Organisation |
| WHO/IPCS | World Health Organisation / International Programme on Chemical Safety |

Références bibliographiques

- AMAP, **1998**. Assessment report: Arctic Pollution Issues, AMAP (Arctic Monitoring and Assessment Programme), Oslo. <http://amap.no/documents>.
- AMAP, **2002**. Arctic pollution 2002: Persistent organic pollutants, heavy metals, radioactivity, human health, changing pathways, Arctic Monitoring and Assessment Programme (AMAP), Oslo. <http://amap.no/documents>.
- Ariya, P.A., Catoire, V., Sander, R., Niki, H., Harris, G.W., **1997**. Trichloroethene and tetrachloroethene: tropospheric probes for Cl- and Br-atom reactions during the polar sunrise. *Tellus* 49B, 583-591.
- Ariya, P.A., Jobson, B.T., Sander, R., Niki, H., Hopper, F., Harris, G.W., **1998**. Measurement of C₃-C₇ hydrocarbons during the Polar Sunrise Experiment 1994: further evidence for halogen chemistry. *Journal of Geophysical Research* 103, 13164-13180.
- 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.
- Ariya, P.A., Dastoor, A.P., Amyot, M., Schroeder, W., Barrie, L.A., Anlauf, K.G., Raofie, F., Ryzhkov, A., Davignon, D., Lalonde, J.D., Steffen, A., **2004**. The Arctic: a sink for mercury. *Tellus* 56B, 397-403.
- Bailey, E.A., Gray, J.E., Hines, M.E., **2001**. Mercury transformations in soils near mercury mines in Alaska. *Materials and Geoenvironment* 48, 212-218.
- Bakir, F., Damluji, S.F., Amin-Zaki, L., Murtadha, M., Khalidi, A., Al-Rawi, N.Y., Tikriti, S., Dhahir, H.I., Clarkson, T.W., **1973**. Methylmercury poisoning in Irak. *Science* 181, 230-241.
- 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.
- Berg, T., Sekkeseter, S., Steinnes, E., Valdal, A.-K., Wibetoe, G., **2003**. Springtime depletion of mercury in the European Arctic as observed at Svalbard. *Science of the Total Environment* 304, 43-51.
- Berg, T., **communication personnelle**. Five years measurements of Arctic Mercury Depletion Events (AMDEs) at Ny-Ålesund, Svalbard.
- Bindler, R., Renberg, I., Appleby, P.G., Anderson, N.J., Rose, N.L., **2001**. Mercury accumulation rates and spatial patterns in lake sediments from West Greenland: A coast to ice margin transect. *Environmental Science and Technology* 35, 1736-1741.

- Bloom, N.S., Crecelius, E.A., **1983**. Determination of mercury in seawater at sub-nanogram per liters levels. *Marine Chemistry* 14, 49-59.
- Bottenheim, J., Gallant, A.C., Brice, K.A., **1986**. Measurements of NO_y species and O₃ at 82°N latitude. *Geophysical Research Letters* 13, 113-116.
- Bottenheim, J., Barrie, L.A., Atlas, E., Heidt, L.E., Niki, H., Rasmussen, R., Shepson, P.B., **1990**. Depletion of lower tropospheric ozone during Arctic spring: the polar Sunrise Experiment 1988. *Journal of Geophysical Research* 95, 18555-18568.
- Boundries, H., Bottenheim, J., **2000**. Cl and Br atom concentrations during a surface boundary layer ozone depletion event in the Canadian high Arctic. *Geophysical Research Letters* 27, 517-520.
- Boutron, C.F., **1990**. A clean laboratory for ultra-low concentration heavy metal analysis. *Fresenius Journal of Analytical Chemistry* 337, 482-491.
- Bradley, R.S., Keimig, F.T.J., Diaz, H.F., **1992**. Climatology of surface-based inversions in the North American Arctic. *Journal of Geophysical Research* 97, 15699-15712.
- Calvert, J.G., Lindberg, S. E., **2003**. A modeling study of the mechanism of the halogen-ozone-mercury homogeneous reactions in the troposphere during the polar spring. *Atmospheric Environment* 37, 4467-4481.
- Dietz, R., Riget, F., Born, E.W., **2000**. Geographical differences of zinc, cadmium, mercury and selenium in polar bears (*Ursus maritimus*) from Greenland. *Science of the Total Environment* 245, 25-47.
- Dommergue, A., Ferrari, C.P., Poissant, L., Gauchard, P.-A., Boutron, C.F., **2003a**. Chemical and photochemical processes at the origin of the diurnal cycle of gaseous mercury within the snow-pack at Kuujjuarapik, Québec. *Environmental Science and Technology* 37, 3289-3297.
- Dommergue, A., Ferrari, C.P., Gauchard, P.-A., Boutron, C.F., Poissant, L., Pilote, M., Jitaru, P., Adams, F., **2003b**. The fate of mercury species in a sub-arctic snow-pack during snowmelt. *Geophysical Research Letters* 30, 1621, doi: 10.1029/2003GL017308.
- Dommergue, A., **2003**. Dynamique du mercure dans les hautes et moyennes latitudes : études in situ et en conditions simulées des mécanismes de réactivité chimique et d'échanges, Diplôme de thèse, Université Joseph Fourier, Grenoble, France. <http://lgge.obs.ujf-grenoble.fr/publisience/these/these-dommergue.pdf>
- Ebinghaus, R., Kock, H., Temme, C., Einax, J., Löwe, A., Richter, A., Burrows, J., Schroeder, W.H., **2002**. Antarctic springtime depletion of atmospheric mercury. *Environmental Science and Technology* 36, 1238-1244.
- Evans, M., Lockhart, L., **1999**. An investigation of factors affecting high mercury concentrations in predatory fish in the Mackenzie River basin, Synopsis of Research Conducted Under the 1998/99 Northern Contaminants Program, Department of Indian and Northern Affairs, Canada, Vol. R71-19/76-1999E, pp. 103-110.

- Fan, S-M., Jacob, D., **1992**. Surface ozone depletion in Arctic spring sustained by bromine reactions on aerosols. *Nature* 359, 522-524.
- 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.
- Finlayson-Pitts, B.J., Livingston, F.E., **1990**. Ozone destruction and bromine photochemistry at ground level in the Arctic spring. *Nature* 343, 622-625.
- Foster, K.L., Plastringe, R.A., Bottenheim, J., Shepson, P.B., Finlayson-Pitts, B.J., Spicer, C.W., **2001**. The role of Br₂ and BrCl in surface ozone destruction at polar sunrise. *Science* 291, 471-474.
- Goodsite, M., Plane, J.M.C., Skov, H., **2004**. A theoretical study of the oxidation of Hg⁰ to HgBr₂ in the troposphere. *Environmental Science and Technology* 38, 1772-1776. DOI: 10.1021/es034680s.
- Gultepe, I., Isaac, G.A., Williams, A., Marcotte, D., Strawbridge, K.B., **2003**. Turbulent Heat Fluxes over Leads and Polynyas, and their Effects on Arctic Clouds during FIRE.ACE: Aircraft Observations for April 1998. *Atmosphere - Ocean* 41, 15-34.
- Hall, B., **1995**. The gas oxidation of elemental mercury by ozone. *Water Air and Soil Pollution* 80, 301-315.
- Hallikainen, M., Winebrenner, D.P., **1992**. The Physical Basis for Sea Ice Remote Sensing, In *Microwave Remote Sensing of Sea Ice*, Geophysical Monograph 68, American Geophysical Union, Washington, D.C.
- Hansen, J.C., Danscher, G., **1997**. Organic mercury: an environmental threat to the health of dietary-exposed societies? *Environmental Health* 12, 107-116.
- Harada, M., **1995**. Minamata disease: methylmercury poisoning in Japan caused by environmental pollution. *Critical Reviews in Toxicology* 25, 1-24.
- Hausmann, M., Platt, U., **1994**. Spectroscopic measurement of bromine oxide and ozone in the high Arctic during Polar Sunrise Experiment 1992. *Journal of Geophysical Research* 99, 25399-25414.
- Hönninger, G., Platt, U., **2002**. Observations of BrO and its vertical distribution during surface ozone depletion event at Alert. *Atmospheric Environment* 36, 2481-2489.
- Hönninger, G., **2002**. Halogen oxide studies in the boundary layer by multi axis differential optical absorption spectroscopy and active longpath-DOAS, Diploma thesis, Ruperto Carola University, Heidelberg, Germany.
- IARC, **1993**. IARC monographs on the evaluation of carcinogenic risks to humans. Vol 58. Beryllium, cadmium, mercury, and exposures in the glass manufacturing industry, IARC (International Agency for Research on Cancer), Lyon.

- Jobson, B.T., Niki, H., Yokouchi, Y., Bottenheim, J., Hopper, F., Leitch, W.R., **1994**. Measurement of C₂-C₆ hydrocarbons during the Polar Sunrise Experiment 1992: evidence for Cl atom and Br atom chemistry. *Journal of Geophysical Research* 99, 25355-25368.
- Kaleschke, L., Richter, A., Burrows, J., Afe, O., Heygster, G., Notholt, J., Rankin, A.M., Roscoe, H.K., Hollwedel, J., Wagner, T., **2004**. Frost flowers on sea ice as a source of sea salt and their influence on tropospheric halogen chemistry. *Geophysical Research Letters* 31, L16114, doi:10.1029/2004GL020655.
- Keeler, G.J., Glinsorn, G., Pirrone, N., **1995**. Particulate mercury in the atmosphere: its significance, transport, transformation and sources. *Water Air and Soil Pollution* 80, 159-168.
- Kieser, B.N., Sideris, T., Niki, H., Bottenheim, J., Leitch, W.R., **1993**. Spring observations of tropospheric chemistry in the high Arctic. *Atmospheric Environment* 27, 2979.
- Kosatsky, T., Dumont, C., **1991**. Human exposure as a monitor of environmental contamination: its possibilities and limitations as illustrated by the case of methylmercury in northern Quebec. *Arctic Medical Research* 50, 712-714.
- 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 (2), 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 Lakes Area (Ontario, Canada). *Journal of Geophysical Research* 108, NO. D6, 4200, doi:10.1029/2001JD001534.
- Lamborg, C.H., Fitzgerald, W.F., Vandal, G.M., Rolffhus, K.R., **1995**. Atmospheric mercury in Northern Wisconsin : sources and species. *Water Air and Soil Pollution* 80, 189-198.
- Landers, D.H., Ford, J., Gubala, C., Monetti, M., Larsora, B.K., Martinson, J., **1995**. Mercury in vegetation and lake sediments from the U.S. Arctic. *Water Air and Soil Pollution* 80, 591-601.
- Landis, M.S., Stevens, R., Schaedlich, F., Prestbo, E., **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.
- Lee, D.S., Dollard, G.J., Pepler, S., **1998**. Gas-phase mercury in the atmosphere of the United Kingdom. *Atmospheric Environment* 32, 855-864.

- Legagneux, L., Cabanes, A., Dominé, F., **2002**. Measurement of the specific surface area of 176 snow samples using methane adsorption at 77 K. *Journal of Geophysical Research* 107, 4335, doi:10.1029/2001JD001016.
- Lin, C.-J., Pehkonen, S.O., **1999**. The chemistry of atmospheric mercury: a review. *Atmospheric Environment* 33, 2067-2079.
- Lindberg, S.E., 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., Wallschlager, D., Prestbo, E. M., Bloom, N. S., Price, J., Reinhart, D., **2001a**. Methylated mercury species in municipal waste landfill gas sampled in Florida, USA. *Atmospheric Environment* 35, 4011-4015.
- Lindberg, S.E., Brooks, S., Lin, C.-J., Scott, K., Meyers, T., Chambers, L., Landis, M., Stevens, R., **2001b**. Formation of Reactive Gaseous Mercury in the Arctic: Evidence of Oxidation of Hg⁰ 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, 1245-256.
- Lindqvist, O., Rodhe, H., **1985**. Atmospheric mercury-a review. *Tellus* 37B, 136-159.
- 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.
- Lockhart, L., Evans, M., **2000**. Mercury in fish from stock surveys of lakes in the western Northwest Territories: Investigations into the factors affecting mercury levels, Synopsis of Research Conducted Under the 1999/2000 Northern Contaminants Program, Department of Indian and Northern Affairs, Canada, Vol. R71-19/76-2000E, pp. 181-190.
- Lu, J.Y., Schroeder, W.H., Berg, T., Munthe, J., Schneeberger, D., Schaedlich, F., **1998**. A device for sampling and determination of Total Particulate Mercury in ambient air. *Analytical Chemistry* 70, 2403 -2408.
- Lu, J.Y., Schroeder, W.H., **1999**. Sampling and Determination of Particulate Mercury in Ambient Air: A Review. *Water Air and Soil Pollution* 112, 279-295.
- 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.
- Lu, J.Y., Schroeder, W., **2004**. Annual time-series of total filterable atmospheric mercury concentrations in the Arctic. *Tellus* 56B, 213-222.

- Macdonald, R.W., Barrie, L.A., Bidleman, T.F., Diamond, M.L., Gregor, D.J., Semkin, R.G., Strachan, W.M.J., Li, Y.F., Wania, F., Alae, M., Alexeeva, L.B., Backus, S.M., Bailey, R., Bowers, J.M., Gobeil, C., Halsall, C.J., Harner, T., Hoff, J.T., Jantunen, L.M.M., Lockhart, L., Mackay, D., Muir, D., Pudykiewicz, J., Reimier, K., Smith, J.N., Stern, G.A., Schroeder, W., Wagemann, R., Yunker, M.B., **2000**. Contaminants in the Canadian Arctic: 5 years of progress in understanding sources occurrence and pathways. *Science of the Total Environment* 254, 93-234.
- Martin, S., Drucker, R., Fort, M., **1995**. A laboratory study of frost flower growth on the surface of young sea ice. *Journal of Geophysical Research* 100, 7027-7036.
- Marvin-Dipasquale, M., Agee, J., McGowan, C., Oremland, R., Thomas, M., Krabbenhoft, D., Gilmour, C.C., **2000**. Methyl-mercury Degradation Pathways: A Comparison among Three Mercury Impacted Ecosystems. *Environmental Science and Technology* 34, 4908-4916.
- 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 Connell, J.C., Henderson, G.S., Barrie, L.A., Bottenheim, J., Niki, H., Langford, C.H., Templeton, E.M.J., **1992**. Photochemical bromine production implicated in Arctic boundary-layer ozone depletion. *Nature* 355, 150-152.
- Michalowski, B.A., Francisco, J.S., Li, S.M., Barrie, L.A., Bottenheim, J., Shepson, P.B., **2000**. A computer model study multiphase chemistry in the Arctic boundary layer during polar sunrise. *Journal of Geophysical Research* 105, 15131-15146.
- Muir, D., Braune, B., deMarch, B., Norstrom, R., Wagemann, R., Lockhart, L., Hargrave, B., Bright, D., Addison, R., Payne, J., Reimier, K., **1999**. Spatial and temporal trends and effects of con-taminants in the Canadian Arctic marine ecosystem: a review. *Science of the Total Environment* 230, 83-144.
- Munthe, J., **1994**. The atmospheric chemistry of mercury: kinetic studies of redox reactions. In *Mercury pollution - Integration and Synthesis*, C. J. Watras and J. W. Huckabee. Lewis Publishers, p. 273-279.
- Munthe, J., Kindbom, K., Kruger, O., Petersen, G., Pacyna, J., Iverfeld, A., **2001**. Examining Source-Receptor Relationships for Mercury in Scandinavia. Modelled and Empirical Evidence. *Water Air and Soil Pollution: Focus* 1 (3-4), 299-310.
- Neuilly, M., **1996**. Précision des dosages de traces. CETAMA (Commission d'établissement des méthodes d'analyses) du CEA, Tec et Doc Lavoisier, Paris.
- Nghiem, S.V., Martin, S., Perovich, D.K., Drucker, R., Gow, A.J., **1997**. A laboratory study of the effect of frost flowers on C band radar backscatter from sea ice. *Journal of*

- Geophysical Research 102, 3357-3370.
- Oltmans, S.J., Komhyr, W.D., **1986**. Surface ozone distributions and variations from 1973-1984 measurements at the NOAA Geophysical Monitoring for Climate Change baseline observatories. *Journal of Geophysical Research* 91, 5229-5236.
- Onstott, R.G., **1992**. SAR and scatterometer signatures of sea ice, 73-104. In : *Microwave remote sensing of sea ice*, Geophysical Monograph 68, American Geophysical Union, Washington, D.C.
- Pacyna, E., Pacyna, J.M., Pirrone, N., **2000**. Atmospheric Mercury Emissions in Europe from Anthropogenic Sources. *Atmospheric Environment* 35, 2987-2996.
- 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.
- Pleijel, K., Munthe, J., **1995a**. Modelling the atmospheric mercury cycle - chemistry in fog droplets. *Atmospheric Environment* 29, 1441-1457.
- Pleijel, K., Munthe, J., **1995b**. Modeling the atmospheric chemistry of mercury - the importance of a detailed description of the chemistry of cloud water. *Water Air and Soil Pollution* 80, 317-324.
- Poissant, L., Dommergue, A., Ferrari, C.P., **2002**. Mercury as a global pollutant. In *J. Phys. IV*, EDP Sciences Publishers, Les Ulis, pp 143-160.
- Possanzini, M., Febo, A., Liberti, A., **1983**. New design of a high-performance denuder for the sampling of atmospheric pollutants. *Atmospheric Environment* 17, 2605-2610.
- Pupion, G., Pupion, P.-C., **1998**. Tests non paramétriques avec applications à l'économie et à la gestion, collection statistique mathématique et probabilité dirigée par Paul Deheuvels, Economica, Paris.
- Rankin, A.M., Wolff, E.W., Martin, S., **2002**. Frost flowers: implications for tropospheric chemistry and ice core interpretation. *Journal of Geophysical Research* 107, 4683-4697.
- Raofie, F., Ariya, P.A., **2003**. Kinetics and product study of the reaction of BrO radicals with gaseous mercury. *Journal Physique IV* 107, 1119-1121.
- Rissanen, T., Voutilainen, S., Nyyssönen, K., Lakka, T.A., Salonen, J.T., **2000**. Fish-oil-derived fatty acids, docosahexaenoic acid, and the risk of acute coronary events. *Circulation* 102, 2677-2679.
- Ross, H. B., Vermette, S.J., **1995**. *Precipitation: Trace elements in natural waters*, CRC Press, Ann Arbor, p 99-116.
- Ryaboshapko, A., I. Ilyin, A. Gusev, and O. Afinogenova, **1998**. Mercury in the atmosphere

- of Europe : concentrations, deposition patterns, transboundary fluxes, EMEP/MSC-E Report 7/98, Moscou.
- Salonen, J.T., Seppanen, K., Nyssonen, K., Korpela, H., Kauhanen, J., Kantola, M., Tuomilehto, J., Esterbauer, H., Tatzber, F., Salonen, R., **1995**. Intake of mercury from fish, lipid peroxidation, and the risk of myocardial infarction and coronary, cardiovascular, and any death in eastern. Finnish men. *Circulation* 91, 645-655.
- Sander, R., Vogt, R., Harris, G.W., Crutzen, P.J., **1997**. Modeling the chemistry of ozone, halogen compounds, and hydrocarbons in the arctic troposphere during spring. *Tellus* 49B, 522-532.
- Saporta, G., **1990**. Probabilités, analyse de données et statistique, Editions Technip, Paris.
- Schroeder, W.H., Yarwood, 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., Munthe, J., **1998**. Atmospheric mercury - An overview. *Atmospheric Environment* 32, 809-822.
- 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.
- 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.
- Simpson, W.R., Alvarez-Aviles, L., Douglas, T.A., Sturm, M., Dominé, F., **2005**. Halogens in the coastal snow pack near Barrow, Alaska: evidence for active bromine air-snow chemistry during springtime. *Geophysical Research Letters* 32, L04811, doi:10.1029/2004GL021748.
- Skov, H., Christensen, J., Goodsite, M., Heidam, N.Z., Jensen, B., Wählin, P., Geernaert, G., **2004**. Fate of elemental mercury in the Arctic during atmospheric mercury depletion episodes and the load of atmospheric mercury to the Arctic. *Environmental Science and Technology* 38, 2373-2382. doi: 10.1021/es030080h.
- Slemr, F., Schuster, G., Seiler, W., **1985**. Distribution, speciation, and budget of atmospheric mercury. *Journal of Atmospheric Chemistry* 3, 407-434.
- Slemr, F., Brunke, E.G., Ebinghaus, R., Temme, C., Munthe, J., Wängberg, I., Schroeder, W., Steffen, A., Berg, T., **2003**. Worldwide trend of atmospheric mercury since 1977. *Geophysical Research Letters* 30, Art No 1516.
- Solberg, S., Schmidbauer, N., Semb, A., Stordal, F., Hov, O., **1996**. Boundary-layer ozone depletion as seen in the Norwegian arctic in spring. *Journal of Atmospheric Chemistry* 23, 301-332.

- Sommar, J., Gardfeldt, K., Stromberg, D., Feng, X., **2001**. A kinetic study of the gas-phase reaction between the hydroxyl radical and atomic mercury. *Atmospheric Environment* 35, 3049-3054.
- Sommar, J., Wängberg, I., Berg, T., Gardfeldt, K., Munthe, J., Richter, A., Urba, A., Wittrock, F., Schroeder, W., **2004**. Circumpolar transport and air-surface exchange of atmospheric mercury at Ny-Alesund (79° N), Svalbard, spring 2002. *Atmospheric Chemistry and Physics Discussions* 4, 1727-1771.
- Spicer, C.W., Plastringe, R.A., Foster, K.L., Finlayson-Pitts, B.J., Bottenheim, J., Grannas, A.M., Shepson, P.B., **2002**. Molecular halogens before and during ozone depletion events in the Arctic at polar sunrise: concentrations and sources. *Atmospheric Environment* 36, 2721-2731.
- Sprovieri, F., Pirrone, N., Hedgecock, I.M., Landis, M.S., Stevens, R., **2002**. Intensive atmospheric mercury measurements at Terra Nova Bay in Antarctica during November and December 2000. *Journal of Geophysical Research* 107, Art No 4722.
- 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.
- Steffen, A., Schroeder, W., Macdonald, R.W., Konopolev, A., **2004**. On-going atmospheric mercury measurements in the high Arctic in Canada and Russia. *Materials and geo-environment* 51, 1786-1790.
- 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.
- Tang, T., McConnell, J.C., **1996**. Autocatalytic release of bromine from Arctic snow pack during polar sunrise. *Geophysical Research Letters* 23, 2633-2636.
- Temme, C., Einax, J., Ebinghaus, R., Schroeder, W., **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.
- Tossel, J.A., **2003**. Calculation of the energetics for oxidation of gas-phase elemental Hg by Br and BrO. *The Journal of Physical Chemistry A* 107, 7804-7808.
- Travnikov, O., Ryaboshapko, A., **2002**. Modelling of mercury hemispheric transport and depositions, EMEP/MSC-E Technical Report 6/2002, Meteorological Synthesizing Centre, Moscow.
- Tuckermann, M., Ackermann, R., Gölz, C., Lorenzen-Schmidt, H., Senne, T., Stutz, J., Trost, B., Unold, W., Platt, U., **1997**. DOAS-observation of halogen radical-catalysed arctic boundary layer ozone destruction during the ARCTOC-campaigns 1995 and 1996 in Ny-Alesund, Spitsbergen. *Tellus* 49B, 533-555.
- Ullrich, S. M., Tanton, T.W., Abdrashitova, S. A., **2001**. Mercury in the Aquatic

Références bibliographiques.

- Environment: A Review of Factors affecting Methylation. *Critical Reviews in Environmental Science and Technology* 31, 241-293.
- UNEP, **2002**. Global Mercury Assessment Report, UNEP (United Nations Environment Programme), Genève.
<http://www.chem.unep.ch/mercury/Report/final-report-download.htm>.
- US EPA, **1997**. Mercury Study Report to Congress, US EPA (United States Environmental Protection Agency), Office of Air Quality Planning and Standards, Office of Research and Development, Washington, DC.
- US EPA, **1999**. Method 1631, Revision B: Mercury in Water by oxidation, Purge and Trap, and Cold Vapor Atomic Fluorescence Spectrometry, US EPA (United States Environmental Protection Agency), Office of Water, Washington, DC.
- Vogt, R., Crutzen, P.J., Sander, R., **1996**. A mechanism for halogen release from sea-salt aerosol in the remote marine boundary layer. *Nature* 383, 327-330.
- Wagemann, R., Lockhart, W.L., Welch, H., Innes, S., **1995**. Arctic marine mammals as integrators and indicators of mercury in the Arctic. *Water Air and Soil Pollution* 80, 683-693.
- Wagemann, R., Innes, S., Richard, P.R., **1996**. Overview and regional and temporal differences of heavy metals in Arctic whales and ringed seals in the Canadian Arctic. *Science of the Total Environment* 186, 41-66.
- Wennberg, P., **1999**. Bromine explosion. *Nature* 397, 299-301.
- Wheatley, B., Paradis, S., **1995**. Exposure of Canadian Aboriginal Peoples to methyl mercury. *Water Air and Soil Pollution* 80, 3-11.
- WHO/IPCS, 1990. Methylmercury. Environmental Health Criteria No 101, WHO (World Health Organisation) / IPCS (International Programme on Chemical Safety), Genève.
- WHO/IPCS, 1991. Inorganic mercury. Environmental Health Criteria No 118, WHO (World Health Organisation) / IPCS (International Programme on Chemical Safety), Genève.
- Xiao, Z.F., Munthe, J., Lindqvist, O., **1991**. Sampling and determination of gaseous and particulate mercury in the atmosphere using gold-coated denuders. *Water Air and Soil Pollution* 56, 141-151.
- Xiao, Z., Sommar, J., Wei, S., Lindqvist, O., **1997**. Sampling and determination of gas phase divalent mercury in the air using a KCl coated denuder. *Fresenius Journal of Analytical Chemistry* 358, 386-391.