

Soixante annees d'evolution des concentrations atmospheriques en mercure elementaire gazeux reconstruites grâce aux archives glaciaires du Groenland

Xavier Faïn

▶ **To cite this version:**

Xavier Faïn. Soixante annees d'evolution des concentrations atmospheriques en mercure elementaire gazeux reconstruites grâce aux archives glaciaires du Groenland. Océan, Atmosphère. Université Joseph-Fourier - Grenoble I, 2007. Français. NNT : . tel-00202444

HAL Id: tel-00202444
https://theses.hal.science/tel-00202444

Submitted on 6 Jan 2008

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.

LABORATOIRE DE GLACIOLOGIE ET GEOPHYSIQUE DE L'ENVIRONNEMENT

SOIXANTE ANNEES D'EVOLUTION DES CONCENTRATIONS ATMOSPHERIQUES EN MERCURE ELEMENTAIRE GAZEUX RECONSTRUITES GRACE AUX ARCHIVES GLACIAIRES DU GROENLAND

Xavier FAÏN

Thèse de doctorat de l'Université Joseph Fourier (Grenoble 1)
(Arrêtés ministériels du 5 juillet 1984 et 30 mars 1992)

Spécialité : Sciences de la Terre et de l'Univers

Date de Soutenance : 16 novembre 2007

Composition du jury :

Mme Valérie MASSON-DELMOTTE	Présidente du Jury
M. Christian SEIGNEUR	Rapporteur
M. Marc AMYOT	Rapporteur
M. Jean Louis COLIN	Examinateur
M. Aurélien DOMMERGUE	Examinateur
M. Christophe FERRARI	Directeur de thèse

Laboratoire de Glaciologie et Géophysique de L'environnement (UMR 5183)
Centre National de la Recherche Scientifique
Université Joseph Fourier
54, rue Molière – Domaine Universitaire
BP 96 – 38402 – Saint Martin d'Hères Cedex (France)

Avant-propos

Je voudrais remercier Valérie Masson-Delmotte d'avoir accepté de présider mon jury, ainsi que Christian Seigneur et Marc Amyot qui m'ont fait l'honneur de rapporter mon manuscrit et de traverser l'Atlantique pour assister à ma soutenance. Je tiens également à remercier Jean-Louis Colin pour l'intérêt qu'il a porté à mes travaux en tant qu'examinateur.

Je remercie Claude Boutron et Christophe Ferrari, qui m'ont permis de réaliser une thèse au LGGE. La confiance et les encouragements de Christophe ont été pour moi un véritable moteur, ce fut une aventure passionnante de monter ensemble ce projet, de le porter et finalement de le voir aboutir ! Merci Christophe de m'avoir offert le rêve du Grand Nord…

Ma thèse n'aurait pu se réaliser sans le soutien de quelques gaziers. Merci Jean Marc pour ta présence et ton écoute, je compte maintenant sur toi pour résoudre « le mystère de Green »… Et peut-on parler de modèle sans remercier Laurent, le Maître de la diffusion ? Enfin, je n'oublie pas Sophie, la première à m'avoir initié aux secrets de la modélisation. D'ailleurs Sophie, comment appelleras tu ta fille ?

I would like to express my gratitude to Mary Albert. She accepted that I joined her firn project at Summit and gave me the opportunity to carry out my field work. I am also really grateful to Mark Battle, who welcomed me on the field, and during one year, helped me to understand and discuss my results. Finally, I keep a great memory of the digging and pit sessions at Summit with Zoe, Chandler alias "The Machine" and Meaghan.

I thank Jeff Severinghaus, Steve Montzka, Franz Slemr, Sandy Steffen and Torunn Berg for providing me very useful data.

Enfin, j'ai reçu beaucoup d'aide de la part du personnel du laboratoire : le secrétariat et SOS-informatique (merci Marie). Un grand merci pour Jean Philippe et tous les collègues des services techniques qui ont été d'une grande aide pour la préparation des missions.

Je voudrais dire encore tellement de merci… En voici quelques uns !
Merci Olive d'avoir supporté de partager tes multiples bureaux pendant presque trois ans avec quelqu'un de si peu ordonné (et je ne dis pas ça pour te mettre en boite…). Merci pour cette amitié qui dépasse bien le local handicapé du LGGE. Alors bientôt papa ? Maintenant que tout le monde sait que ce sera un garçon…
Merci Aurélien d'avoir inventé le génial GAMAS et le Walkman, qui auront été des outils indispensables au Groenland. Bientôt le WAMAS ? Merci pour ton soutien pendant ma dernière année de thèse.
Merci Warren et Carlo pour m'avoir laissé manipuler seul L'ICP-MS, merci Alexandrine de ne pas m'avoir laissé manipuler seul l'ICP-MS.
Merci Jean Luc pour le temps consacré à mes analyses de chromato ionique.
Merci Fred pour m'avoir expliqué avec des mots (parfois !) simples ki2 et Tarantule.
Merci Patricia de m'avoir guidé dans l'univers de Cryostat, CMDL et AGAGE.
Merci Eric et Jean-Pierre pour nos discussions statistiquement fructueuses !
Merci Florent pour ta rigueur et ta disponibilité, et pour ton choix judicieux de stagiaire.
Merci aux glaciologues, Christian, Manu, Delphine pour la p'tite place que vous m'avez fait au chaud dans l'hélico ou dans la cabane de St Sorlin !
Merci Cath, pour les kriss de performances de Mas Mas Mas et Speak2me.
Merci Cédric, alias Cassoulet, pour nous avoir guidé et fait rêver pendant deux mois dans ton royaume glacé. Merci Nico et Martin pour les coups de pelle et la bonne humeur sur le terrain.
Merci Daphnoute d'avoir imprimé ma thèse quand je me faisais bronzer en Croatie.
Merci Clem' de ne plus oublier ton passeport. Une bise sur la fesse droite !
Merci Jean pour ta relecture critique de scientifique averti.
Merci Fofie, Odette, Maman, Bruno pour vous être battus avec mes faute d'aurtografes.
Merci Sabine et Lionel de m'avoir fait tonton. Merci Lucie d'être venue écouter ma soutenance (au moins le début !).
Merci à tous les thésards qui ont un jour tordu le coup à la girafe.
Merci aux amis qui pendant ces années de thèse ont partagé ces aventures uniques et ces instants magiques que la montagne peut nous offrir. Une pensée aussi pour ceux qui sont partis.
Enfin merci Maïon, pour les pauses thé, et surtout pour tout le reste.

RESUME

Le mercure est un métal toxique émis dans l'environnement par des sources naturelles et anthropiques, et se retrouve dans l'atmosphère majoritairement sous forme élémentaire gazeuse (Hg°). Le cycle naturel de ce polluant a été durablement perturbé par l'Homme, et l'importance de ces perturbations est mal caractérisée à ce jour. L'air des névés polaires contient un enregistrement de la composition passée de l'atmosphère qui n'a jamais été utilisé pour l'étude du cycle du mercure.

En 2005 et 2006 à Summit, Groenland Central, nous avons observé une réactivité chimique du mercure dans les trois premiers mètres de neige de surface, se traduisant par des variations journalière et saisonnière des concentrations en Hg° dans l'air interstitiel. Cependant, nous avons montré que ces processus n'affectaient pas l'enregistrement atmosphérique contenu dans le névé profond. Nous avons mesuré les concentrations en mercure élémentaire gazeux dans l'air du névé entre 15 et 79,5 mètres de profondeur, et avons pu établir la fonction de transfert pour Hg° au site de Summit. Cette dernière à alors été utilisée pour reconstruire les concentrations passées de l'atmosphère de Hg° aux moyenne et hautes latitudes nord depuis 1950.

Le signal reconstruit montre un maximum à ~3 $ng.m^{-3}$ en ~1970, et reproduit la stabilité des concentrations observées depuis 1995. Notre modèle met en évidence l'influence forte des émissions humaines sur le contenu en mercure de l'atmosphère. Le puits chimique atmosphérique de Hg° est très actif et permet de fait un transfert rapide du mercure depuis le réservoir atmosphérique vers les réservoirs océaniques et continentaux. Déposé sous formes divalentes, il devient alors disponible pour la méthylation et postérieurement la contamination des écosystèmes.

ABSTRACT

Mercury, a toxic metal emitted to the environment via both natural and anthropogenic sources, is found generally in the elementary gaseous form (Hg°) in the atmosphere. The natural cycle of this pollutant has been perturbed by humans for some time, however the importance of these alterations remains as yet poorly characterised. The air from polar firn constitutes a historical record of the atmosphere's composition which has, until now, never been used to study the mercury cycle.

In 2005 and 2006 at Summit, Central Greenland, we observed reactive mercury chemistry in the first three metres of the snowpack, which translated to daily and seasonal variations in Hg° concentrations in the interstitial air of the snow. However, we determined that these processes do not affect the atmospheric records in deep firn. We measured Hg° concentrations in the interstitial air of the firn at Summit at depths between 15 and 79,5 metres and were able to establish a transfer function. This function was then used to reconstruct past atmospheric Hg° concentrations in mid to high northern latitudes from 1950 to the present.

The reconstructed signal illustrates a maximum of ~3 $ng.m^{-3}$ in ~1970 and reproduces the stability in atmospheric mercury concentrations observed since 1995. Our model also highlights the strong influence of human activities on atmospheric mercury concentrations. The atmosphere, a highly active chemical sink for atmospheric mercury, allows for a rapid transfer of this pollutant to other oceanic and continental reservoirs where it can be deposited in divalent forms which become available for methylation and subsequently, the contamination of ecosystems.

TABLE des MATIERES

GLOSSAIRE **9**

Introduction 10

Chapitre I : Cycle du mercure, fonctionnement naturel et perturbations anthropiques 13

I.1. GENERALITES **13**

I.1.1. Historique 13

I.1.2. Propriétés physiques et chimiques 14

I.1.3. Toxicité du mercure 15

I.2. CYCLE DU MERCURE DANS L'ENVIRONNEMENT **15**

I.2.1. Le réservoir atmosphérique 16

I.2.2. Le réservoir océanique 19

I.2.3. Sols, sédiments et milieux aqueux 20

I.2.4. La biomasse 20

I.3. LES SOURCES DU MERCURE **21**

I.3.1. Sources naturelles du mercure 21

I.3.2. Sources anthropiques du mercure 23

I.3.2.1. Historique de la production anthropique en mercure 23
I.3.2.2. Les émissions en mercure en 2000 25
I.3.2.3. Evolution des émissions anthropiques de 1980 à 2000 26

I.3.3. Transport et dépôt du mercure à une échelle globale 27

I.4. CYCLE DU MERCURE EN MILIEUX POLAIRES **28**

I.4.1. Contamination des écosystèmes arctiques au mercure 28

I.4.2. Les AMDEs 30

I.4.3. Interactions entre atmosphère et manteau neigeux 34

I.5. REACTIVITE DU MERCURE DANS LES MANTEAUX NEIGEUX **36**

I.5.1. Importance des caractéristiques physiques du manteau neigeux 36

I.5.2. Le manteau neigeux, source de Hg° 36

I.5.3. Le manteau neigeux, puits de Hg° 37

I.5.4. Compétition entre production et destruction de Hg° dans l'air interstitiel 38

I.6. ETUDE PALEO-ENVIRONNEMENTALE DU CYCLE DU MERCURE 42

I.6.1. Etat de nos connaissances 42

I.6.1.1. Données instrumentales atmosphériques 42
I.6.1.2. Le mercure dans les archives environnementales 44
I.6.1.3. Perturbation du cycle naturel du mercure par l'Homme 46

I.6.2. Névé et glace aux pôles, des archives atmosphériques uniques 48

I.6.2.1. Description du névé polaire 49
I.6.2.2. Présentation du site de Summit 51
I.6.2.3. Problématique de la fonction de transfert de Hg° 52

Chapitre II : Outils et méthodes pour l'étude de la fonction de transfert du mercure élémentaire gazeux 54

II.1. CARACTERISATION DU RESERVOIR ATMOSPHERIQUE 54

II.1.1. Mesure de Hg° par l'analyseur Tekran 2537A 54

II.1.2. Calibration du 2537A pour une utilisation en altitude 55

II.2. CARACTERISATION DU MANTEAU NEIGEUX DE SURFACE 57

II.2.1. Mesure de Hg° dans l'air interstitiel de la neige 57

II.2.1.1. Présentation des sondes GAMAS 57
II.2.1.2. Potentialités et limites de la méthode 58

II.2.2. Mesure des espèces mercurielles dans un manteau neigeux 59

II.2.2.1. Collecte des échantillons de neige 60
II.2.2.2. Analyse par spectrométrie de masse 60

II.3. CARACTERISATION DU NEVE PROFOND 61

II.3.1. Mesure de Hg° dans l'air du névé 61

II.3.1.1. Dispositif de pompage 62
II.3.1.2. Couplage à un analyseur Tekran 2537A 64

II.3.2. Modélisation de la diffusion des gaz dans le névé 66

II.3.2.1. Hypothèses sur la structure du névé 66
II.3.2.2. Transport des gaz dans le névé 67
II.3.2.3. Equations de conservation 68
II.3.2.4. Paramétrisation du modèle 69

II.3.3. Reconstruction d'un signal atmosphérique 72

II.3.3.1. Détermination de la fonction de transfert 72
II.3.3.2. Evaluation du scenario le plus probable 73
II.3.3.3. Détermination de l'enveloppe des reconstructions atmosphériques acceptées 73
II.3.3.4. Validité des scénarios atmosphériques dans le temps 75

Chapitre III : Le mercure dans le manteau neigeux à Summit, et la faisabilité de l'étude de la fonction de transfert 77

III.1. PROBLEMATIQUE 77

III.2. DESCRIPTION DE L'ETUDE ET PRINCIPAUX RESULTATS 77

III.3. ARTICLE 78

Chapitre IV : Reconstruction des concentrations atmosphériques passées en mercure élémentaire gazeux 116

IV.1. PARAMETRISATION DU MODELE DE DIFFUSION 116

IV.1.1. Paramètres météorologiques et propriétés physiques du névé à Summit 116

IV.1.2. Reconstruction du profil de tortuosité 119

IV.1.3. Validation de la paramétrisation 123

IV.2. CONCENTRATIONS EN HG° DANS L'AIR DU NEVE 129

IV.2.1. Les sources d'incertitudes sur le terrain et leurs estimations 129

IV.2.2. Profil expérimental de Hg° 131

IV.3. RECONSTRUCTION DES CONCENTRATIONS ATMOSPHERIQUES EN HG° 132

IV.3.1. Fonction de transfert de Hg° à Summit 132

IV.3.2. Description des scénarios testés 135

IV.3.3. Reconstruction atmosphérique par approche de Monte Carlo 137

Chapitre V : Implications pour la compréhension du cycle global du mercure 140

V.1. EVIDENCE DE L'IMPACT ANTHROPIQUE SUR LE CONTENU DU RESERVOIR ATMOSPHERIQUE 140

V.1.1. Un maximum d'émission anthropique dans les années 1970 140

V.1.1.1. Une production industrielle de mercure maximale en 1970 141

V.1.1.2. Enregistrement des dépôts en espèces mercurielles divalentes dans les archives naturelles 142

V.1.2. Décroissance et stabilisation des concentrations atmosphériques en Hg° depuis 30 ans 143

V.1.2.1. Estimations des émissions anthropiques 143
V.1.2.2. Mesures directes de Hg° dans l'atmosphère 144
V.1.3. Représentativité spatiale du signal reconstruit 147
V.1.3.1. Caractéristiques de l'atmosphère de Summit 147
V.1.3.2. Gradient de concentration au sein de l'hémisphère nord 149
V.1.4. Conclusions 152
V.2. REPONSE DE L'ATMOSPHERE AUX PRESSIONS ANTHROPIQUES 152
V.2.1. Evolution des sources naturelles au XX^{ème} siècle 153
V.2.2. Hypothèses sur la nature et le rôle des puits naturels 153
V.2.2.1. Quels puits naturels pour Hg° atmosphérique ? 154
V.2.2.2. Un cycle atmosphérique rapide régulé par le puits chimique 155
V.3. QUELLES IMPLICATIONS POUR LE CYCLE DU MERCURE ? 156
V.3.1. Conséquences globales d'un puits chimique atmosphérique efficace 156
V.3.2. Implications à des échelles locales : exemple de l'Arctique 157
V.3.3. Implications futures 157
Conclusions et perspectives 160
Références bibliographiques 165
ANNEXE A 186
ANNEXE B 199
ANNEXE C 200
ANNEXE D 203

GLOSSAIRE

AMAP	Arctic Monitoring and Assessment Program
AMDE	Atmospheric Mercury Depletion Event
CRREL	Cold Regions Research and Engineering Laboratory
CVAFS	Cold Vapor Atomic Absorption Spectrophotometry
DGM	Dissolved Gaseous Mercury
DMHg	Diméthylmercure
GAMAS	Gaseous Mercury in Interstitial Air of Snow
GEM	Gaseous Elemental Mercury
GMT	Greenwich Meridian Time
Hg°	Mercure élémentaire *(dans ce manuscrit, cette notation désigne le mercure élémentaire gazeux)*
Hg^{2+} ou Hg(II)	Mercure divalent (au degré d'oxidation II)
Hg_R	Mercure réactif
Hg_T	Mercure total
ICDS	Ice Coring and Drilling Services
ICP-SFMS	Inductively Coupled Plasma Sector Field Mass Spectrometry
LGGE	Laboratoire de Glaciologie et Géophysique de l'Environnement
MMHg	Monométhylmercure
ODE	Ozone Depletion Event
PM	Particulate mercury
PE	Polyéthylène
RGM	Reactive Gaseous Mercury
TGM	Total Gaseous mercury
UCSD	University of California, San Diego
UNEP	United Nation Environment Program
USEPA	United States Environmental Protection Agency
UTC	Coordinated Universal Time
UV	Rayonnement ultraviolets
UV_A	Ultraviolets (320-400 nm) proches du rayonnement visible
UV_B	Ultraviolets plus énergétiques (280-320 nm)

Introduction

Depuis deux siècles, le développement des sociétés humaines s'est considérablement accéléré. Des progrès technologiques spectaculaires ont permis d'élever nos niveaux de vie et de confort, de rallonger considérablement notre espérance de vie. Nous connaissons une véritable explosion de la démographie : nous étions un milliard en 1800, nous sommes aujourd'hui plus de six milliards. Nos besoins en énergie et en matières premières sont de plus en plus importants. Nous surexploitons notre planète et perturbons durablement en quelques décennies un équilibre naturel résultat d'une très longue évolution.

Il est nécessaire de puiser de façon intensive dans les ressources naturelles de la Terre pour alimenter les productions industrielles humaines. La libération dans l'environnement d'éléments jusqu'alors stockés dans les réservoirs géologiques est source de pollutions des eaux, des sols, de l'air. Parmi ces éléments, le mercure est particulièrement toxique. Ses caractéristiques physico-chimiques le rendent très mobile : converti ou échangé, c'est un composé omniprésent dans les différents compartiments (air, eau, sols, faune et flore, etc.) de la planète. Son cycle biogéochimique naturel est très complexe, et l'Homme l'a irréversiblement bouleversé par la combustion d'énergies fossiles, l'extraction intensive de minerais et la production de déchets. Majoritairement présent dans l'atmosphère sous forme élémentaire gazeuse, il peut être dispersé à grande échelle. Sous formes divalentes organiques, il peut être absorbé par les êtres vivants et bioaccumulé dans les réseaux trophiques jusqu'à un million de fois.

De grandes catastrophes et de nombreuses victimes, par exemple au Japon ou en Irak, ont accéléré la prise de conscience du danger représenté par ce polluant. Aujourd'hui, la contamination au mercure de nombreux écosystèmes sous différentes latitudes a été mise en évidence. Par exemple, en Amazonie (Bidone *et al.*, 1997; Roulet *et al.*, 1998) ou encore en Arctique (Wagemann *et al.*, 1996; Muir *et al.*, 1999; Johansen *et al.*, 2007), les populations indigènes présentent des concentrations en mercure dans les cheveux largement supérieures à la valeur seuil recommandée par l'Organisation Mondiale de la Santé.

En réponse à cette menace, des réseaux de mesure et de surveillance ont été développés, comme le réseau canadien CAMNET ou le réseau européen EMEP. En France, le CITEPA (Centre Interprofessionnel Technique d'Etude de la Pollution Atmosphérique) publie chaque année une estimation des émissions nationales. A une échelle mondiale, le PNUE (Programme des Nations Unies pour l'Environnement) a annoncé en 2003 que l'impact

néfaste et significatif provoqué par le mercure était prouvé, et qu'il justifiait davantage d'actions internationales pour réduire les risques, pour les hommes et pour la faune et la flore, occasionnés par rejet de ce polluant dans l'environnement. Concrètement, il a mis en place un programme d'information, de sensibilisation, et de soutien aux actions visant à réduire les émissions anthropiques de mercure.

Lutter plus efficacement contre la pollution de l'environnement par le mercure est devenu une priorité. Pour mieux comprendre l'ensemble des mécanismes intervenant dans la contamination des écosystèmes et amenant le mercure sous une forme toxique et biodisponible pour l'homme, il est essentiel de mieux contraindre les sources, les puits et les échanges entre les différents réservoirs naturels de ce métal. Nous avons abordé cette problématique en étudiant l'évolution du réservoir atmosphérique passé, et en mis cette évolution en relation avec les activités anthropiques. Les sédiments lacustres, les tourbières ou les glaces permettent de quantifier aux différentes latitudes les évolutions des dépôts atmosphériques en espèces mercurielles divalentes. Cependant, ces dépôts ne renseignent pas sur les évolutions passées de la forme majoritaire dans l'atmosphère (~95%) : le mercure élémentaire gazeux.

Pour combler cette lacune, nous nous sommes tournés vers une archive naturelle encore jamais exploitée pour l'étude du cycle du mercure : l'air piégé dans les calottes polaires. En effet, la glace d'Antarctique et du Groenland piège de l'air sous forme de bulles au moment de sa formation. L'accumulation de neige en surface amène un écoulement lent des calottes : en choisissant judicieusement un site de forage, on obtient une carotte où la glace gagne considérablement en âge avec la profondeur. L'extraction de l'air contenu dans cette glace renseigne sur la composition passée de l'atmosphère sur des centaines de milliers d'années. La glace ne se forme qu'entre 60 et 120 mètres de profondeur au centre du Groenland ou de l'Antarctique. Au dessus se trouve le névé, un milieu poreux où l'air peut diffuser. L'analyse des concentrations en gaz dans le névé est une étape indispensable avant l'analyse des échantillons de glace profonde. Effectivement, le signal contenu dans la glace ne reflète pas directement l'atmosphère car il est modifié par les processus de diffusion qui existent dans le névé supérieur. Il est nécessaire de modéliser ces processus : on parle de fonction de transfert. L'air du névé représente aussi en soi un enregistrement des évolutions passées de l'atmosphère à l'échelle de quelques décennies.

Dans le cadre d'une collaboration internationale avec plusieurs équipes américaines (CRREL, Bowdoin College, UCSD) nous avons prélevé l'air du névé à Summit au centre du Groenland, pour l'analyse du mercure élémentaire gazeux. Nous avons vérifié qu'aucun processus chimique en surface du névé n'était susceptible d'altérer l'enregistrement de l'air profond, et nous avons déterminé la fonction de transfert pour le mercure élémentaire

gazeux. Cette fonction de transfert a été utilisée pour reconstruire les concentrations passées de ce gaz dans l'atmosphère depuis ~1950, et est désormais disponible pour l'interprétation des concentrations de l'air contenu dans les bulles de la glace ancienne de Summit.

Ce manuscrit s'organise autour de cinq chapitres. Le premier présente l'état de nos connaissances sur le cycle biogéochimique du mercure, et détaille les perturbations anthropiques. Il introduit le contexte d'étude de la fonction de transfert de Hg°, et sa problématique. Le chapitre II décrit les outils que nous avons utilisés pendant ce travail. Ces outils sont analytiques pour la mesure de Hg° au centre du Groenland de l'atmosphère jusqu'au névé profond. Ils sont également numériques, pour la modélisation des processus de transport de Hg° dans le névé et la reconstruction de son évolution atmosphérique passée. Le chapitre III examine la faisabilité de la détermination de la fonction de transfert en utilisant des mesures in situ de Hg° dans l'air du manteau neigeux de surface couplées à la modélisation des processus de diffusion dans les premiers mètres de névé. Ce travail vient aussi compléter nos connaissances sur le cycle du mercure en zone polaire. La détermination de la fonction de transfert de Hg° pour le site de Summit, et la reconstruction des évolutions atmosphériques sont proposées dans le chapitre IV. Enfin, nous replaçons dans le chapitre V la reconstruction atmosphérique obtenue dans le cadre de nos connaissances et nous discutons les conclusions qu'elle apporte.

Chapitre I : Cycle du mercure, fonctionnement naturel et perturbations anthropiques

I.1. GENERALITES

I.1.1. Historique

Le mercure est un métal de couleur argent brillant connu depuis l'Antiquité et dont la particularité est de se présenter sous forme liquide à température ambiante. Son symbole Hg provient du latin, lui-même emprunté au grec, hydrargyrum qui signifie « argent liquide » (Υδορ, l'eau et Αργυρος, l'argent). Le mot mercure provient du dieu romain « Mercure », messager des dieux, dieu du commerce et du voyage. De tout temps, les propriétés physico-chimiques spectaculaires de cet élément ont amené les hommes à l'utiliser pour de nombreuses applications. Il a été l'un des symboles de l'alchimie qui cherchait le secret de la fabrication de la pierre philosophale, prétendu capable de transformer les métaux en or entre autres par la libération du mercure. Enfin, sa capacité à s'amalgamer avec les métaux nobles en a fait un outil largement utilisé dans l'orpaillage.

Les dangers pour la santé liés au mercure sont connus depuis longtemps. Au début du XIX^{ème} siècle, il était de notoriété que les chapeliers avaient un comportement étrange. Ils se servaient régulièrement de solutions de sels de mercure pour adoucir les poils d'animaux nécessaires à la production de feutre. Ils s'exposaient ainsi sur le long terme à ce polluant toxique, et contractaient l'hydrargyrie, expression des symptômes neurologiques d'un empoisonnement chronique au mercure. Le personnage du Chapelier Fou dans «Alice aux pays des Merveilles» de Lewis Caroll est à l'image de ces chapeliers aux comportements excentriques contemporains de l'auteur. Plus récemment, des cas d'intoxications collectives ont fait prendre conscience du danger mortel lié au mercure. En 1956, on découvre la « maladie de Minamata » au Japon où, pendant dix ans, une usine produisant de l'acétaldéhyde avait rejeté dans la mer de Shiranui un effluent non traité contenant du chlorure de méthylmercure. L'ensemble de l'écosystème aquatique dès lors contaminé, on assista à une intoxication massive des résidents consommant poissons et fruits de mer. Trente neuf ans plus tard, cet empoisonnement au méthylmercure était diagnostiqué chez 2252 patients, et plus de 1000 personnes en sont décédées. Une autre catastrophe sanitaire tristement célèbre a eu lieu en Irak en 1971 et 1972, lorsque l'utilisation de

semences traitées par un pesticide à base de mercure a entraîné plus de 6000 cas d'empoisonnement.

Bien que l'utilisation du mercure ait diminué ces dernières années, la consommation de certains poissons et mammifères marins continue à être régulée au Canada (e.g. Wood et Trip, 2001) ou au Japon (Endo *et al.*, 2003) à cause de leurs concentrations trop élevées en méthylmercure. Le mercure est aujourd'hui reconnu par le PNUE (Programme des Nations Unies pour l'Environnement) comme un élément particulièrement dangereux pour l'environnement et l'homme à l'échelle mondiale. Par le « Programme Mercure », le PNUE cherche à sensibiliser les Etats à la problématique de la pollution au mercure.

I.1.2. Propriétés physiques et chimiques

Le mercure (Hg) est un élément de transition de numéro atomique 80 et de masse molaire 200,59 $g.mol^{-1}$ appartenant au groupe IIB de la classification périodique de Mendeleïev. Sous sa forme pure, c'est un métal luisant, blanc argenté, liquide à pression et température ambiantes. Sa température d'ébullition sous une atmosphère est de 630 K et il présente une forte tension de vapeur saturante de 14 $mg.m^{-3}$. Ses propriétés physiques sont spectaculaires et uniques : une forte tension superficielle (le mercure ne mouille pas le verre), une faible résistance électrique ou encore un coefficient de dilatation élevé. Enfin, le mercure a la capacité de s'amalgamer avec les métaux nobles comme l'or ou l'argent. Il existe sous la forme de sept isotopes stables et de quatre instables. L'abondance relative naturelle des isotopes stables du mercure est donnée dans le tableau I.1.

Isotopes stables	^{196}**Hg**	^{198}**Hg**	^{199}**Hg**	^{200}**Hg**	^{201}**Hg**	^{202}**Hg**	^{204}**Hg**
Abondance relative (%)	0,15	9,97	16,87	23,1	13,18	29,86	6,87

Tableau I.1. Abondances relatives naturelles des isotopes stables du mercure.

Les propriétés chimiques du mercure dépendent largement de son état d'oxydation. En effet, de configuration atomique $[Xe]4f^{14}5d^{10}6s^2$ dans son état fondamental, le mercure existe sous trois valences différentes : 0, +1 et +2. Les conversions par réactions d'oxydoréduction entre espèces mercurielles sont nombreuses ; la nature de ces réactions ainsi que les espèces mercurielles prépondérantes dépendent fortement du milieu auquel on s'intéresse.

Sous son état d'oxydation zéro, on retrouve le mercure sous forme monoatomique Hg° solide ou gazeuse. Les dérivés mercureux (Hg^{1+}, rarement stables) et mercuriques (Hg^{2+}) peuvent former des complexes inorganiques ou des complexes organométalliques comme

le méthylmercure CH_3Hg (MHg) et le diméthylmercure $(CH_3)_2Hg$ (DMHg) qui se caractérisent par la présence d'une liaison C-Hg.

I.1.3. Toxicité du mercure

La toxicité du mercure dépend de sa forme chimique : mercure élémentaire, composés inorganiques ou encore composés organiques. Les sources d'exposition varient fortement suivant la spéciation du mercure et le *National Research Concil* des Etats-Unis recommande une valeur maximale de 10 $\mu g.g^{-1}$ de mercure total dans les cheveux (NRC, 2000). Le méthylmercure, espèce organique, est la forme la plus toxique : c'est un neurotoxique affectant particulièrement le cerveau en développement et donc extrêmement dangereux pour les enfants et les femmes enceintes. En effet, l'exposition prénatale au mercure organique peut entraîner un retard psychomoteur de l'enfant même si elle n'a aucune conséquence pour la mère. Les enfants exposés présentent alors un manque de coordination et des retards de croissance, des troubles de l'ouïe et de la parole, une infirmité motrice cérébrale et des troubles du comportement. Le méthylmercure peut également être responsable de maladies immunologiques, cardiovasculaires ou encore rénales. La principale source d'exposition est l'alimentation, principalement les poissons et les produits de la mer (WHO/IPCS, 1990; UNEP, 2002). Effectivement, le méthylmercure a la capacité de se bioaccumuler jusqu'à un million de fois dans les écosystèmes aquatiques où les chaînes trophiques sont longues.

Le mercure est aussi toxique sous ses formes gazeuses élémentaire ou inorganiques, la principale source d'exposition étant alors l'inhalation de vapeurs. 80% des vapeurs de mercure élémentaire inhalées sont absorbées par les tissus des poumons. Ce sont les amalgames dentaires qui constituent la source la plus importante pour le grand public, mais certaines expositions dans le milieu du travail peuvent être beaucoup plus conséquentes. Parmi les symptômes d'intoxication à l'inhalation de 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, 1990; UNEP, 2002).

I.2. CYCLE DU MERCURE DANS L'ENVIRONNEMENT

Le mercure se retrouve dans l'ensemble des compartiments environnementaux. Sa mobilité entre réservoirs naturels est forte, et son cycle biogéochimique par conséquent complexe. Nous proposons ici un aperçu de ce cycle en présentant ces différents réservoirs et leurs

interactions. La figure I.1 présente très schématiquement le cycle du mercure, et illustre notre description.

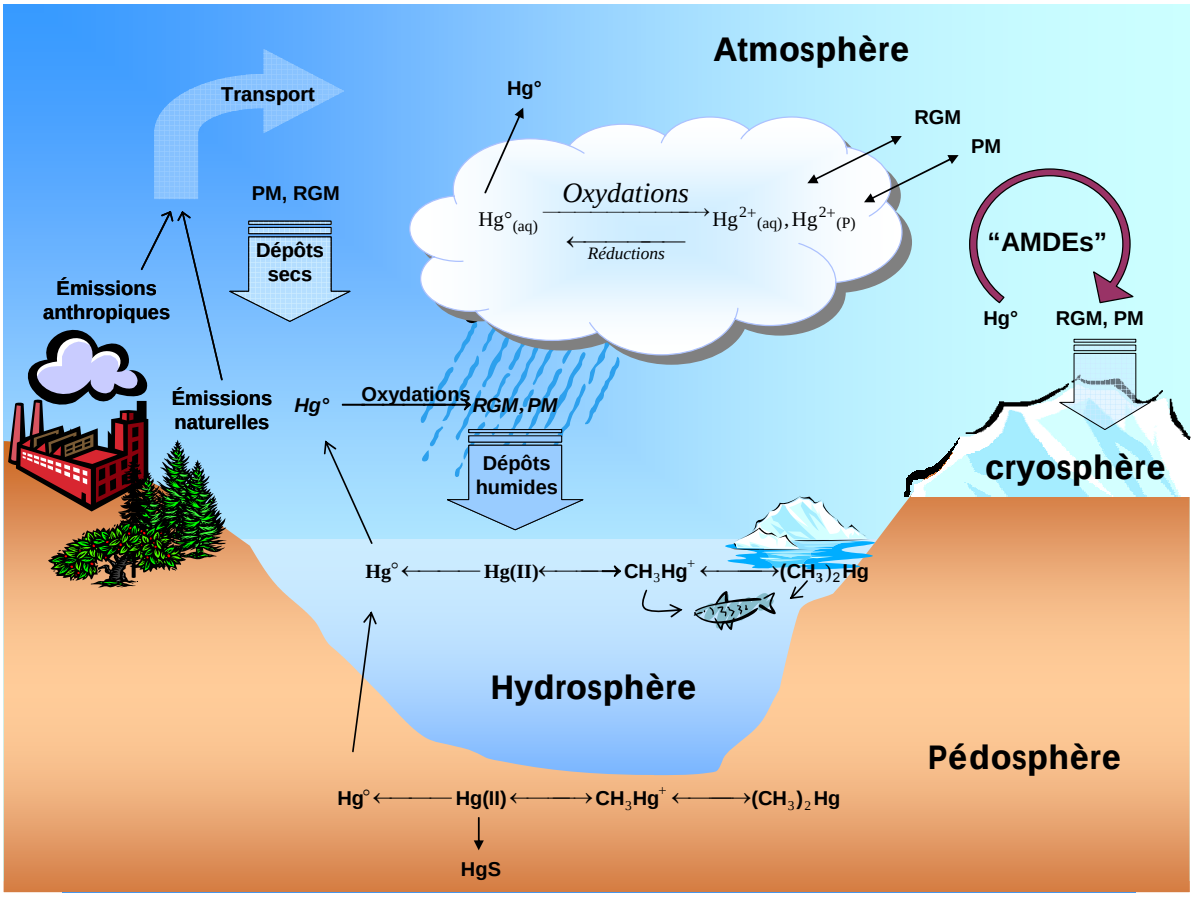


Figure I.1. Représentation schématique du cycle biogéochimique du mercure dans l'environnement (adapté de Gauchard, 2005).

I.2.1. Le réservoir atmosphérique

Le mercure est très largement majoritaire dans l'atmosphère à l'état d'oxydation zéro sous la forme monoatomique gazeuse $Hg°_{(g)}$. Nous désignerons cette forme, également nommée GEM (Gaseous Elemental Mercury), par l'écriture Hg° dans l'ensemble de ce manuscrit. Le mercure élémentaire gazeux représente plus de 95% du mercure atmosphérique total avec des concentrations généralement comprises entre 1 et 4 $ng.m^{-3}$ (e.g. Lindqvist et Rodhe, 1985; Lindberg et Stratton, 1998) et un niveau de fond moyen de 1,7 $ng.m^{-3}$ pour l'hémisphère nord et de 1,3 $ng.m^{-3}$ pour l'hémisphère sud (Slemr *et al.*, 2003). Il est peu sujet non seulement au dépôt humide car peu soluble dans l'eau et donc inefficacement lessivé par les précipitations (Lee *et al.*, 1998), mais aussi aux phénomènes d'adsorption sur les particules (Seigneur *et al.*, 1998). Son temps de résidence estimé à quelques mois (e.g. Selin *et al.*, 2007) permet son transport sur de longues distances.

Les dérivés mercureux (Hg^{1+}, rarement stables) et mercuriques (Hg^{2+}) sont minoritaires dans l'atmosphère, où ils peuvent former des complexes inorganiques. On définit par RGM (Reactive Gaseous Mercury) les complexes divalents inorganiques du mercure présents en phase gazeuse, et par PM (Particulate Mercury) la fraction de ce mercure divalent sous forme particulaire, associé à des aérosols. L'appellation TGM (Total Gaseous Mercury) désigne l'ensemble des espèces gazeuses mercurielles, élémentaire et divalentes. Les complexes inorganiques divalents Hg(II) ($HgCl_2$, $Hg(OH)_2$, HgO, etc.) se retrouvent également dissous dans les eaux atmosphériques. Le RGM représente ~3% du mercure gazeux dans l'atmosphère (Lindberg et Stratton, 1998) et le PM est présent dans les mêmes proportions (Slemr *et al.*, 1985). Cependant, en régions industrialisées, les teneurs en RGM et PM sont plus importantes en raison des émissions anthropiques (e.g. Xiao *et al.*, 1991). Le RGM se dépose par voie humide, car les nombreuses espèces qui le composent sont particulièrement solubles ($HgCl_2$ par exemple) et peuvent présenter des concentrations de l'ordre de la dizaine de $ng.l^{-1}$ dans les précipitations, nuages et brouillards (Lin et Pehkonen, 1999b). Le taux de lessivage du RGM, défini par le rapport des concentrations dans la phase aqueuse et dans la phase gazeuse, est ainsi un million de fois supérieur au taux de lessivage de Hg° (Schroeder *et al.*, 1991). Le dépôt sec du RGM est également rapide, estimé à 0,5 $cm.s^{-1}$ (Ryaboshapko *et al.*, 1998), 2 $cm.s^{-1}$ (Lindberg et Stratton, 1998) voire 7,6 $cm.s^{-1}$ (Poissant *et al.*, 2004). Ces caractéristiques ne permettent pas au RGM de parcourir de longues distances par transport atmosphérique. Il se dépose donc plus localement entre 10 et 1000 km de sa source d'émission. Le PM peut, comme le RGM, être déposé par des processus humides ou secs, et son temps de résidence dans l'atmosphère est fonction du diamètre et de la masse de la particule considérée. Il est ainsi susceptible de parcourir des distances de quelques centaines de kilomètres à partir de son lieu d'émission. Son taux de lessivage est semblable à celui du RGM, et sa vitesse de dépôt sec varie entre 0,1 et 2 $cm.s^{-1}$ suivant la taille de la particule, les conditions atmosphériques ou encore la rugosité des surfaces (Lindqvist et Rodhe, 1985; Lamborg *et al.*, 1995; Poissant *et al.*, 2004). Outre les composés inorganiques, on trouve dans l'atmosphère des composés organiques tels que CH_3Hg^+, CH_3HgCl, CH_3HgOH ou encore $Hg(CH_3)_2$. Ces composés sont peu abondants et leur quantification dans l'atmosphère est rarement réalisée.

L'atmosphère est le lieu de nombreuses transformations chimiques entre ces espèces mercurielles, affectant ainsi leurs distances de transport et leurs taux de dépôt. La figure I.2 décrit de façon schématique l'état de nos connaissances sur la réactivité atmosphérique du mercure.

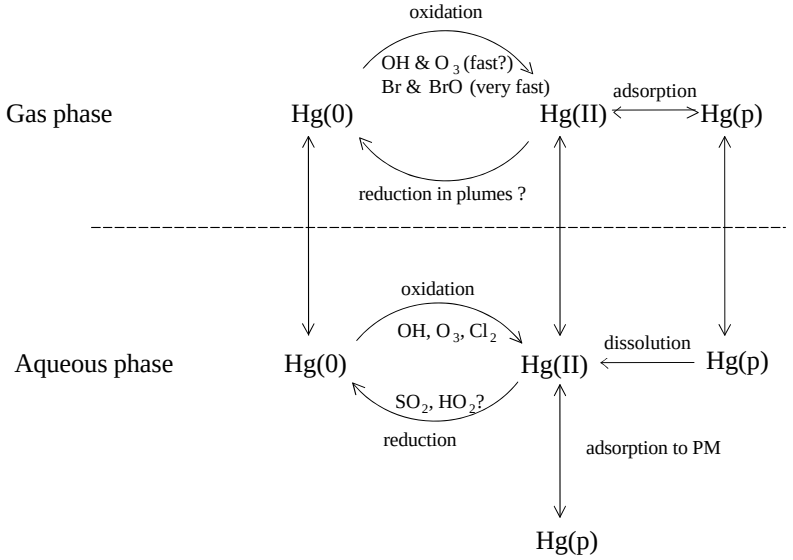


Figure I.2. Représentation schématique des processus d'oxydoréduction du mercure atmosphérique en phases gazeuse et aqueuse (Lindberg *et al.*, 2007).

Jusqu'en 1994, seule la réaction d'oxydation de Hg° avec l'ozone était considérée dans l'atmosphère. Elle est lente et amène à un temps de vie de Hg° de l'ordre de l'année (Hall, 1995). Depuis, plusieurs réactions en phase gazeuse mais aussi aqueuse caractérisées par des cinétiques plus rapides ont été identifiées, impliquant majoritairement les radicaux hydroxyles $OH^{\bullet}$ (Sommar *et al.*, 2001b; Ariya *et al.*, 2004; Pal et Ariya, 2004a), l'ozone (Hall, 1995; Pal et Ariya, 2004a) ou encore les radicaux $Cl^{\bullet}$, $Br^{\bullet}$ et $BrO^{\bullet}$ (Ariya *et al.*, 2002). Ainsi, le temps de résidence de Hg° est particulièrement réduit dans la couche limite océanique (Laurier *et al.*, 2003) ou dans la haute troposphère (Murphy *et al.*, 2006) où les concentrations en halogènes sont fortes. Enfin, deux nouveaux mécanismes d'oxydation en phase aqueuse ont été identifiés dans l'atmosphère avec $(OH)_{aq}$ (Gardfeldt *et al.*, 2001) et $(Cl_2)_{aq}$ (Lin et Pehkonen, 1999a). Le cas très particulier des atmosphères polaires, où l'on observe entre autres des mécanismes d'oxydation très rapides du mercure gazeux élémentaire, sera abordé dans le § I.4 de ce chapitre.

Inversement, le mercure divalent peut être réduit dans les eaux atmosphériques et limiter de ce fait la vitesse globale d'oxydation de Hg° et donc les dépôts de mercure. Des mécanismes de réduction des complexes mercuriels divalents par les sulfites (Van Loon *et al.*, 2001) ou par $HO_2^{\bullet}$ (Pehkonen et Lin, 1998) ont été proposés.

I.2.2. Le réservoir océanique

En contenant près de 300 000 tonnes de mercure, les océans représentent un important réservoir naturel (Mason et Sheu, 2002). Le mercure existe dans les océans sous forme élémentaire gazeuse (Hg°, aussi nommé DGM, Dissolved Gaseous Mercury), sous forme divalente ionique Hg(II) dans une grande variété de complexes organiques (méthylmercure MMHg et diméthylmercure DMHg) et inorganiques. Toutes ces espèces sont liées par un cycle complexe, représenté schématiquement par la figure I.3. Par exemple, les espèces divalentes peuvent être réduites en Hg°, ou encore méthylées par des processus biologiques ou chimiques.

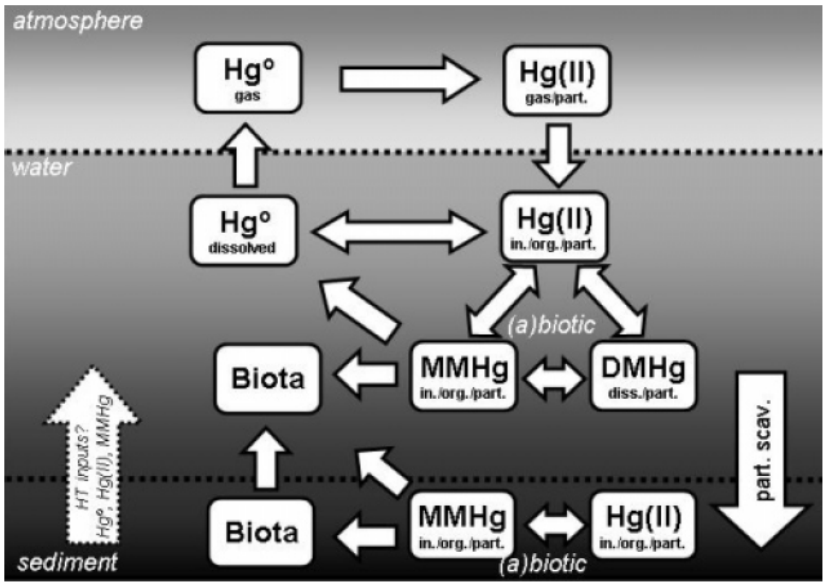


Figure I.3. Cycle biogéochimique du mercure dans les océans (Fitzgerald *et al.*, 2007).

Le mercure est introduit dans les océans par les cours d'eau (apport limité à ~200 t/an, Mason et Sheu, 2002), et principalement par les dépôts atmosphériques. L'espèce majoritaire dans les milieux marins est le $HgCl_4^-$ (Morel *et al.*, 1998). Le mercure élémentaire gazeux représente quant à lui 5 à 30% du mercure total dans les océans (Mason *et al.*, 1995). Cependant, Hg° joue un rôle capital dans le cycle océanique du mercure car il est rapidement recyclé et participe activement aux échanges entre eau et atmosphère. En effet, les atmosphères marines sont le lieu d'une chimie active des halogènes amenant une oxydation rapide du Hg° atmosphérique, et son dépôt sur les eaux océaniques. Mason et Sheu (2002) estiment ainsi que le dépôt sec du RGM formé dans les atmosphères marines représente près de 35% des apports en mercure vers l'océan. Une partie de ce RGM déposé sera de nouveau oxydé dans les eaux de surface, et dégazé vers l'atmosphère sous forme Hg°, une autre fraction, faible, sera stockée durablement dans les océans, le mercure

divalent étant entraîné vers des eaux plus profondes, sous la zone euphotique, en se liant à des particules qui sédimentent progressivement. Deux estimations de ce stockage ont été proposées par des travaux de modélisation à ~50 $t.an^{-1}$ (Mason et Sheu, 2002), et à ~80 $t.an^{-1}$ (Lamborg *et al.*, 2002b).

I.2.3. Sols, sédiments et milieux aqueux

Dans les sols, les sédiments et les milieux aqueux, le mercure existe sous formes divalentes inorganiques ($HgCl_2$, HgO, HgS, $HgSO_4$…), ou organiques (CH_3Hg^+, $(CH_3)_2Hg$, CH_3HgOH, $ClHgCH_3$) (US EPA, 1997). Le mercure peut également s'accumuler dans ces milieux en se liant à la matière organique (Stein *et al.*, 1996). Enfin, divers processus microbiens sont susceptibles de convertir les formes mercurielles inorganiques en formes organiques toxiques et biodisponibles (US EPA, 1997). Les sols et les surfaces d'eau douce sont en forte interaction avec l'atmosphère : ils reçoivent par dépôt sec ou humide des espèces mercurielles atmosphériques (majoritairement divalentes : RGM et PM), et ils émettent Hg° après réduction des espèces organiques et inorganiques qu'ils contiennent. Les processus de dépôt sec de mercure élémentaire gazeux existent, mais sont encore mal caractérisés (Gustin *et al.*, 2006; Xin et Gustin, 2007). L'émission de Hg° des sols dépend fortement de l'humidité de ces sols (Lindberg *et al.*, 1999), de leur température et de l'irradiation incidente (Gustin *et al.*, 2003). Lindberg *et al.* (2003) estiment que suivant la surface considérée, 10 à 40 % du mercure déposé sur les sols est réémis vers l'atmosphère. De même, des processus de photo-oxydation dans les eaux douces sont responsables de la conversion des espèces mercurielles divalentes en Hg°, qui est alors perdu par évasion vers l'atmosphère (Lalonde *et al.*, 2001; Amyot *et al.*, 2004).

I.2.4. La biomasse

Le cycle du mercure dans la biosphère est particulièrement complexe et implique une suite de processus de dépôt et réémission des différentes espèces mercurielles (e.g. Grigal, 2002; Gustin *et al.*, 2006). La végétation en phase de croissance accumule du mercure aussi bien dans ses racines que dans ses parties aériennes. Des concentrations moyennes de 24 $\mu g.kg^{-1}$ sont rapportées pour les feuillages (Grigal, 2002), et des niveaux plus faibles de ~6 $\mu g.kg^{-1}$ sont observés dans le bois (Zhang *et al.*, 1995a; Zhang *et al.*, 1995b; Fleck *et al.*, 1999; Grigal *et al.*, 2000). Le mercure est mal véhiculé au sein des végétaux, si bien que l'origine du mercure contenu dans les feuillages ne peut être qu'atmosphérique (Godbold et Hüttermann, 1988). En même temps, il est démontré que les stomates permettent d'absorber le mercure (Hanson *et al.*, 1995; Millhollen *et al.*, 2006), et que des dépôts nets

de mercure ont été mesurés au dessus de surfaces végétales pour des concentrations atmosphériques suffisamment élevées (Ericksen *et al.*, 2003; Obrist *et al.*, 2006). Ces observations ont conduit Obrist (2007) à estimer que les végétaux assurent un transfert de l'atmosphère vers les sols de ~1000 $t.an^{-1}$ de mercure. Les végétaux vivants accumulent du mercure, et les processus de reminéralisation des végétaux morts libèrent du mercure dans les sols. Ces processus peuvent alors conduire à une réémission de mercure vers l'atmosphère sous sa forme élémentaire gazeuse. Le rôle de la biomasse au sein du cycle global du mercure est encore peu étudié, mais il pourrait être suffisamment important pour expliquer les variations saisonnières des niveaux de fond atmosphérique en Hg° (Obrist, 2007).

I.3. LES SOURCES DU MERCURE

De tout temps, le mercure a été introduit dans l'environnement par des sources naturelles variées. Depuis 150 ans, son cycle biogéochimique global est de plus en plus perturbé par les émissions anthropiques.

I.3.1. Sources naturelles du mercure

Le mercure est un élément naturel de la croûte terrestre avec une abondance moyenne d'environ 0,05 $mg.kg^{-1}$ mais aux variations locales significatives. Dans certains sous-sols géologiques, ses concentrations dépassent considérablement les valeurs moyennes et permettent son extraction. On trouve ainsi des exploitations minières à Almeden en Espagne, en Slovénie (Idrija), en Californie (New Almeden), en Algérie, en Chine, ou au Kirghizstan.

Le dégazage des sols et des surfaces d'eau, le volcanisme, la dégradation des minéraux et les feux de forêt sont les principales sources naturelles de mercure dans l'environnement. Le mercure émis par l'ensemble de ces sources est très majoritairement sous forme élémentaire gazeuse. L'estimation globale des sources naturelles est délicate : les émissions des sols et des surfaces d'eau cumulent en effet émissions naturelles et réémissions de dépôts antérieurs venant de sources naturelles, mais également de sources anthropiques. En 1989, Nriagu (1989) propose une estimation du flux mondial en mercure d'origine naturelle de 2500 $t.an^{-1}$, avec une incertitude importante (de 100%). Le tableau I.2 présente différentes estimations récentes disponibles dans la littérature, qui varient entre 1800 et 4200 $t.an^{-1}$. Les estimations les plus larges sont celles qui tiennent compte des processus de réémission.

Emissions (tonnes.an^{-1})			Référence	Remarques
Continents	Océans	Total		
730	1770	2500	Nriagu (1989)	Incertitude estimée à 100%
1000	2000	3000	Fitzgerald et Mason (1996)	1400 t.an^{-1} de réémission depuis les océans
1400-3200			Lindberg *et al.* (1998)	
1320	1100	2420	Bergan et Rodhe (2001)	Pas de réémission
2000	2000	4000	Seigneur *et al.* (2001)	1500 t.an^{-1} de réémission depuis les surfaces continentales
1000	800	1800	Lamborg *et al.* (2002b)	400 t.an^{-1} de réémission depuis les océans
1600	2600	4200	Mason et Sheu (2002)	800 t.an^{-1} de réémission depuis les continents et 1300 t.an^{-1} de réémission depuis les océans

Tableau I.2. Estimations des émissions naturelles continentales et océaniques en mercure, adapté de Travnikov et Ryaboshapko (2002) et complété. Ces émissions se font très majoritairement sous la forme élémentaire gazeuse Hg°.

L'émission de mercure des sols se fait sous forme élémentaire gazeuse. Elle dépend de la nature des sols considérés et varie également avec la température, l'irradiation solaire (Gustin *et al.*, 2003), les précipitations (Lindberg *et al.*, 1999). Sans intégrer les processus de réémission, Lindqvist *et al.* (1991) estiment à 500 t.an^{-1} le dégazage des sols. Hudson *et al.* (1995) proposent quant à eux le chiffre de 1600-3000 t.an^{-1}, en intégrant émission naturelle et réémission de mercure d'origine anthropique. D'autres estimations sont regroupées dans le tableau I.2. Les émissions océaniques représentent aussi une source importante, estimée à 2600 t.an^{-1} de Hg° par Mason et Sheu (2002) (cf. tableau I.2.). Le volcanisme est l'unique source qui puisse clairement être identifiée comme d'origine naturelle unique, non perturbée par des dépôts anthropiques. Sa contribution globale est incertaine et varie suivant les auteurs de 110 t.an^{-1} (Nriagu et Becker, 2003) à 700 t.an^{-1} (Pyle et Mather, 2003). Enfin, les feux de biomasse représentent aussi une source de mercure non négligeable, puisque ce composé s'accumule fortement dans les végétaux (cf. § I.2.4) dont la combustion s'accompagne d'un transfert presque total du mercure vers l'atmosphère sous sa forme élémentaire Hg° (Friedli *et al.*, 2001). Les estimations globales des émissions dues aux feux de biomasses sont très dispersées et peuvent varier d'un ordre de grandeur entre 250 et 430 t.an^{-1} (Sigler *et al.*, 2003), 104 et 853 t.an^{-1} (Friedli *et al.*, 2003), ou supérieures à 1000 t.an^{-1} (Brunke *et al.*, 2001).

I.3.2. Sources anthropiques du mercure

Les émissions anthropiques en mercure peuvent se classer en trois catégories : les rejets dus à la mobilisation du mercure contenu dans les matières premières, les rejets provenant de l'extraction et des utilisations intentionnelles du mercure, et enfin les rejets issus du traitement de déchets ménagers et hospitaliers (incinération) et de la crémation. Les principales sources d'émissions associées aux matières premières sont les centrales thermiques au charbon et la combustion des énergies fossiles, les exploitations minières et autres activités métallurgiques impliquant l'extraction et le traitement de matériaux vierges et recyclés (par exemple la production de fer et d'acier, de ferromanganèse, de zinc, d'or), ou encore la production de ciment (mercure dans la chaux) (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) (UNEP, 2002).

I.3.2.1. Historique de la production anthropique en mercure

On connaît environ 25 minerais enrichis naturellement en mercure. Ceux à base de cinabre peuvent contenir environ 0,05 à 1% de mercure, et sont utilisés pour l'extraction de ce métal. En 430 avant JC à Almadèn en Espagne, l'exploitation des minerais naturels commence avec le développement des techniques d'extraction (Martinez-Cortizas *et al.*, 1999). Les gisements d'Almadèn (aujourd'hui les plus importantes mines de mercure au monde) sont très riches et peuvent contenir jusqu'à 14% de mercure. Depuis deux mille ans, près de 800 000 tonnes de mercure ont été extraites des sous-sols géologiques et dispersées pour des applications industrielles et commerciales variées (Ferrara, 1999). 280 000 tonnes de mercure auraient pu être perdues lors des processus d'extraction (Lacerda, 1997), causant non seulement une forte contamination locale au niveau des sites d'extraction, mais aussi un impact régional par des émissions en Hg° dans l'atmosphère. Sous sa forme élémentaire gazeuse, le mercure est en effet susceptible d'être transporté sur de longues distances. La figure I.4 (Hylander et Meili, 2003) présente la production primaire du mercure à l'échelle planétaire.

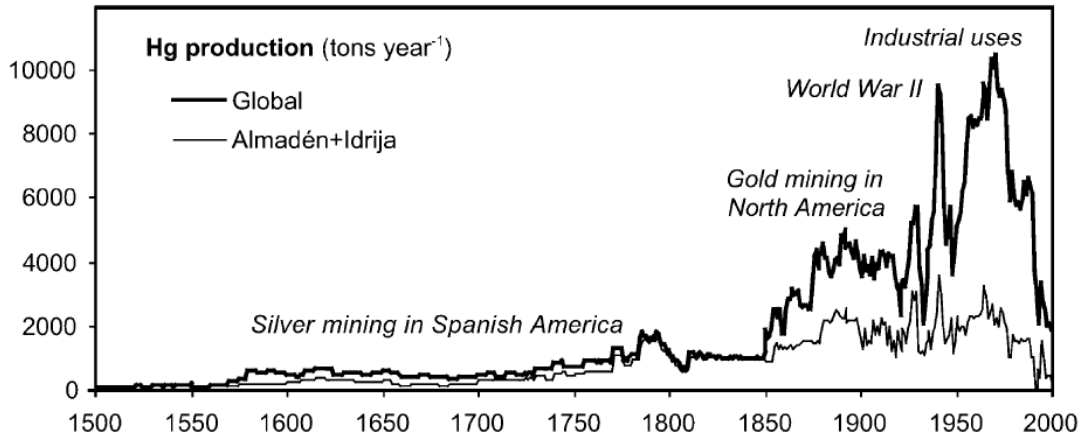


Figure I.4. Production mondiale de mercure, et contribution des deux principaux sites miniers d'Europe, Almadén (Espagne) et Idrija (Slovénie) (Hylander et Meili, 2003).

La première augmentation visible en 1600 correspond à la mise au point des techniques d'amalgamation du mercure avec l'argent. Cette technologie fut immédiatement appliquée à l'exploitation du métal précieux, et une exportation massive de mercure depuis les gisements d'Espagne, de Slovénie et du Pérou vers les mines d'Amériques Centrale et du Sud se mit en place. A partir du XVII^{ème} siècle, les utilisations du mercure devinrent plus nombreuses et variées, avec des applications dans l'industrie, les sciences, la médecine ou encore l'agriculture. On peut citer entre autres le développement du baromètre en 1643 par Torricelli, ou celui du thermomètre à mercure par Fahrenheit dès 1720. La Ruée vers l'or aux XVIII^{ème} et XIX^{ème} siècles, principalement en Californie, est responsable d'une augmentation brutale de la production mondiale (cf. figure I.4). L'amalgamation de l'or avec le mercure, sous des techniques variées, amène une forte dispersion de ce polluant dans l'environnement (Nriagu et Wong, 1997; Camargo, 2002). Ainsi, la « Fièvre de l'or » nord-américaine peut aujourd'hui être retracée par l'enregistrement des archives glaciaires du Glacier de Freemont (Schuster *et al.*, 2002 , cf. § I.6.1.2).

Pendant la Seconde Guerre Mondiale, puis entre 1950 et 1970, la production mondiale en mercure explose, afin de répondre à une demande industrielle forte. Un maximum est atteint en 1970 avec près de 10 000 tonnes produites. Citons par exemple l'utilisation du mercure dans la production de chlore ou de soude (NaOH). L'agriculture devient aussi consommatrice de mercure, en intégrant à de nombreux insecticides, fongicides et autres bactéricides des espèces mercurielles aussi bien inorganiques qu'organiques. Les données représentées sur la figure I.4 entre 1900 et 2006 sont fournies par l'US Geological Survey (USGS, 2006).

A partir des années 1970, les effets potentiellement nocifs du mercure sur la santé et sur l'environnement commencent à être reconnus, et le nombre d'applications ainsi que le

volume de mercure utilisé sont réduits de manière significative dans beaucoup de pays d'Amérique du Nord et d'Europe. Cependant, des applications aujourd'hui abandonnées dans les pays industrialisés sont toujours d'actualité dans les pays émergents. La consommation en mercure dans ces pays est même facilitée par les quantités importantes de ce métal que les pays industrialisés libèrent sur le marché. Par exemple en Europe, une élimination progressive avant 2010 des installations chlore-soude utilisant le procédé au mercure devrait libérer sur le marché jusqu'à 13 000 tonnes de mercure (soit l'équivalent de 6 à 12 ans de production au rythme actuel) qui seront en partie réutilisées dans les pays en développement.

I.3.2.2. Les émissions en mercure en 2000

La production mondiale en mercure était en 2004 de 1260 tonnes (USGS, 2006), et l'ensemble des émissions anthropiques dans l'environnement a été estimé par Pacyna *et al.* (2006b) à 2190 tonnes pour l'année 2000. L'incertitude associée à cette estimation est de l'ordre de 30%, et elle présente un ordre de grandeur similaire aux émissions naturelles lorsqu'on ne comptabilise pas les processus de réémission (cf. tableau I.2). Deux-tiers des émissions anthropiques sont attribués à la combustion d'énergies fossiles, tout particulièrement à celle des charbons en Chine, Inde, Corée du Nord et du Sud. Les procédés industriels représentent quant à eux 30% du total des émissions. Le mercure élémentaire gazeux représente en 2000 53% des émissions humaines, suivi par les espèces divalentes (37%) et le mercure particulaire (10%). L'incertitude sur cette spéciation des émissions est de 20% (Pacyna *et al.*, 2006b). La distribution spatiale des émissions anthropiques dans l'atmosphère modélisée par Wilson *et al.* (2005) et associée aux travaux de Pacyna *et al.* (2006) est donnée en figure I.5.

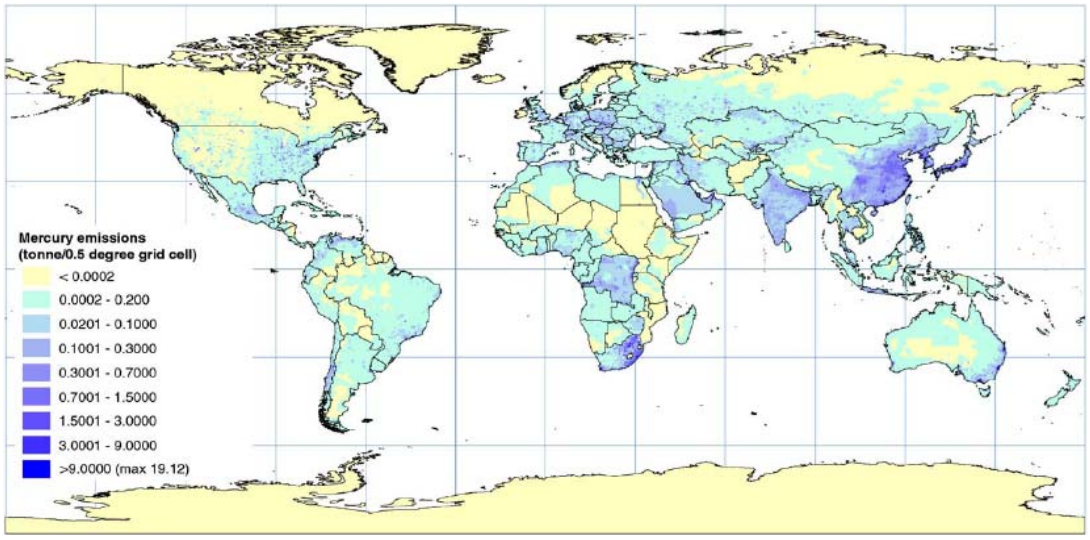


Figure I.5. Distribution spatiale des émissions anthropiques en 2000 (Wilson *et al.*, 2005).

Les pays asiatiques représentent 53% des émissions globales. La Chine est devenue le premier pays en terme de rejet anthropique de mercure, en émettant 28% du total anthropique mondial. L'Afrique est responsable de 18% des émissions, l'Europe et les Etats-Unis contribuent ensemble pour un peu moins de 20%.

I.3.2.3. Evolution des émissions anthropiques de 1980 à 2000

Dès 1980, des efforts ont été réalisés pour estimer les émissions atmosphériques en mercure par les activités humaines. Elles ont été évaluées à 3560 ± 2650 tonnes pour les années 1979/1980 (Nriagu et Pacyna, 1988), 1881 tonnes en 1990 (Pacyna et Pacyna, 1996), 2235 tonnes en 1995 (Pacyna et Pacyna, 2002) et 2190 tonnes 2000 (Pacyna *et al.*, 2006b). L'incertitude sur les estimations de 1990, 1995 et 2000 est de 30%. Enfin Pacyna *et al.* (2006b) suggèrent que la spéciation des émissions anthropiques n'a pas évolué entre 1995 et 2000, Hg° restant l'espèce majoritaire rejetée dans l'atmosphère (~50%).

Les évolutions de ces émissions par continent entre 1990 et 2000 sont données par la figure I.6.

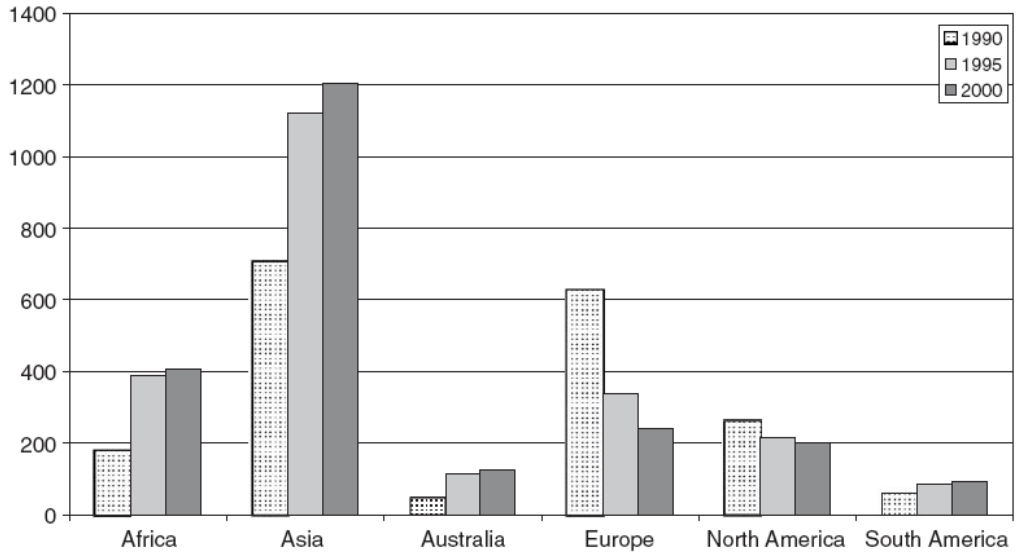


Figure I.6. Evolution des émissions anthropiques mondiales vers l'atmosphère en mercure, entre 1990 et 2000 (Pacyna *et al.*, 2006b).

La forte diminution des émissions anthropiques mondiales entre 1980 et 1990 (près de 50%) reflète la baisse des émissions en Europe et en Amérique du Nord. La stabilité des émissions entre 1990 et 2000 à une échelle mondiale correspond à une évolution de la distribution régionale des sources anthropiques, avec une décroissance des émissions européennes et nord-américaines, et une augmentation des émissions asiatiques (cf. figure

I.6). Entre 1990 et 2000, les émissions asiatiques ont effectivement connu une croissance de 50%. L'Afrique et l'Australie ont également multiplié par deux leurs émissions.
Depuis 1980, les efforts menés pour limiter les émissions de mercure en Europe et en Amérique du Nord ont eu un impact positif au niveau mondial. Ces dernières années, on assiste à une augmentation rapide des émissions des économies émergentes, et tout particulièrement celles de l'économie chinoise. Si des mesures de régulation ne sont pas mises en place rapidement dans ces pays, on peut s'attendre à voir les émissions mondiales en mercure s'élever de nouveau significativement.

I.3.3. Transport et dépôt du mercure à une échelle globale

Des travaux de plus en plus nombreux s'intéressent à représenter la distribution du mercure atmosphérique à des échelles locales, régionales, et intercontinentales. Cette distribution est fortement influencée par les sources anthropiques et dépend également des processus d'oxydoréduction du mercure dans l'atmosphère (cf. § I.2.1). Des processus chimiques actifs amèneront une oxydation rapide de Hg°, et diminueront les distances que ce gaz pourra parcourir dans l'atmosphère. Effectivement, une fois oxydé sous une forme divalente, le mercure se dépose rapidement. Enfin, il faut prendre en compte les processus de réémission de mercure sous forme élémentaire gazeuse par les surfaces naturelles.
L'étude des rapports des concentrations en Hg° et CO sur la côte ouest des Etats-Unis a montré que des masses d'air polluées en Hg° arrivaient régulièrement d'Asie jusqu'au continent nord-américain (Jaffe *et al.*, 2005). Ces observations sont confirmées par Seigneur *et al.* (2004) et Travnikov (2005) qui estiment à 21±15% et ~17% respectivement la contribution d'origine asiatique dans les dépôts en espèces mercurielles sur le territoire étasunien.
La modélisation atmosphérique à grandes échelles nous renseigne sur le transport intercontinental des espèces mercurielles en représentant à l'échelle mondiale les variabilités spatiale et temporelle des concentrations atmosphériques en mercure élémentaire gazeux, en RGM et en PM (Shia *et al.*, 1999; Seigneur *et al.*, 2001; Travnikov, 2005; Selin *et al.*, 2007). Les modèles mettent en évidence l'hétérogénéité de ces concentrations à l'échelle de l'atmosphère globale, mais également au sein des hémisphères nord et sud. Ces hétérogénéités sont plus nombreuses aux latitudes moyennes nord où se concentrent les activités industrielles humaines. La figure I.7 présente la distribution des concentrations atmosphériques en Hg° proposée par Selin *et al.* (2007) et illustre ces propos.

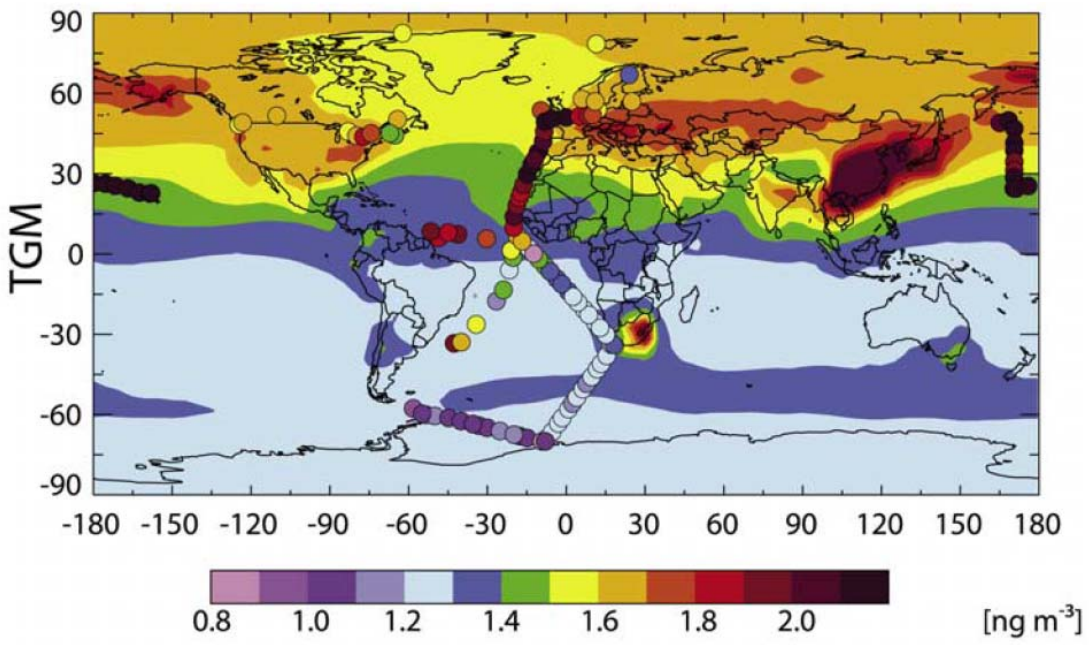


Figure I.7. Concentrations moyennes en mercure élémentaire gazeux dans l'atmosphère pour l'année 2003. En fond sont représentés les niveaux en Hg° atmosphériques ($ng.m^{-3}$), sorties du modèle d'atmosphère couplé au modèle d'océan de Strode *et al.* (2007). Les points représentent les données instrumentales disponibles (Selin *et al.*, 2007).

Selin *et al.* (2007) estiment dans l'atmosphère à quatre mois le temps de vie du mercure élémentaire gazeux, et à neuf mois et demi le temps de vie du mercure gazeux total (c'est à dire quel que soit son degré d'oxydation). Ces temps de vie sont suffisamment courts pour que l'impact des émissions anthropiques soit fort à des échelles locale et régionale, et plus diffus à un niveau global (cf. figure I.7).

I.4. CYCLE DU MERCURE EN MILIEUX POLAIRES

Sous sa forme élémentaire gazeuse, le mercure émis sous nos latitudes tempérées peut être transporté dans l'atmosphère jusqu'aux hautes latitudes nord. La cryosphère aux latitudes polaires représente un compartiment naturel encore mal caractérisé, mais pourtant important dans le cycle du mercure.

I.4.1. Contamination des écosystèmes arctiques au mercure

On imagine facilement les régions polaires comme des environnements particulièrement épargnés par les pollutions anthropiques. Cette idée est fausse pour un nombre important de polluants comme les POPs (Persistant Organic Pollutants) ou les métaux lourds qui

s'accumulent de plus en plus dans ces régions. Parmi eux, le mercure est aujourd'hui présent en Arctique à des niveaux qui dépassent les niveaux pré-industriels. L'étude de sédiments lacustres a mis en évidence une augmentation des dépôts en mercure divalent d'un facteur 3 à 5 dans certains lacs au cours des deux derniers siècles (se reporter au § I.6.1.2 pour une description complète des archives environnementales). Cette augmentation s'observe également dans les sédiments marins (Hermanson, 1998). Des niveaux élevés se retrouvent dans la faune arctique : dans les baleines (Wagemann *et al.*, 1996), les phoques (Wagemann *et al.*, 1996), les ours (Dietz *et al.*, 2000)… C'est l'ensemble des poissons et des mammifères marins qui présente de fortes concentrations avec une augmentation le long de la chaîne trophique avec la taille et l'âge des individus (Lockhart et Evans, 2000). Le mercure sous sa forme toxique méthylmercure a en effet la capacité de se lier aux protéines (Hughes, 1957) et il se fixe dans les muscles des êtres vivants. Son temps de vie est élevé dans les organismes. Par exemple chez l'homme, le mercure sera éliminé plus ou moins facilement suivant sa forme chimique (Clarkson, 1972), et suivant l'organe où il se trouve : son temps de demi-vie est de ~10 jours dans le plasma (Sandborgh-Englund *et al.*, 1998), mais de plusieurs années dans le cerveau (Davis *et al.*, 1994). Difficilement évacué des organismes vivants, le mercure se bioaccumule le long de la chaîne alimentaire jusqu'à un million de fois. Les écosystèmes marins étant caractérisés par une chaîne trophique particulièrement longue, ils favorisent cette bioaccumulation. En bout de chaîne se retrouvent les grands prédateurs comme par exemple l'ours, mais aussi l'homme. De nombreuses populations arctiques ont un régime alimentaire traditionnel basé sur la pêche et la chasse, c'est-à-dire sur la consommation de poissons et de mammifères marins en forte quantité (Pars *et al.*, 2001). Ces populations sont dès lors fortement exposées au mercure. Johansen *et al.* (2004) ont calculé que l'apport moyen en mercure par l'alimentation d'un individu au Groenland était de 42 $\mu g.jour^{-1}$ en automne, et de 66 $\mu g.jour^{-1}$ au printemps, soit dix fois plus élevé que les valeurs estimées au Danemark (~5 $\mu g.jour^{-1}$, Larsen *et al.*, 2002). L'évolution des concentrations chez les populations Inuits du Canada et du nord du Groenland est bien documentée depuis 1970 (Kosatsky et Dumont, 1991; Wheatley et Paradis, 1995; Hansen et Danscher, 1997). Elle montre une augmentation et aujourd'hui des niveaux sanguins dépassant la valeur seuil de 20 $\mu g.l^{-1}$ recommandée au Canada. Enfin, on mesure des concentrations dans les cheveux des populations groenlandaises trois à six fois plus élevées aujourd'hui qu'au 16ème siècle (cf. figure I.8).

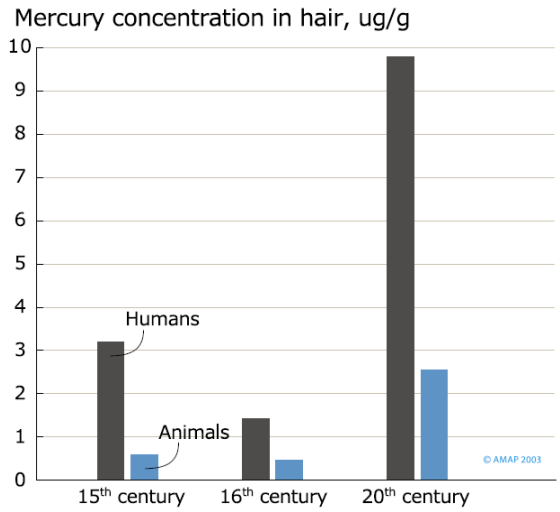


Figure I.8. Evolution des concentrations en mercure dans les cheveux humains et les poils d'animaux au Groenland (AMAP, 2002).

Récemment, Johansen *et al.* (2007) ont montré que les niveaux en mercure dans les reins et les foies des groenlandais étaient deux à trois fois plus élevés que les concentrations mesurées chez des individus japonais, coréens ou européens. Cependant, la contamination de l'Arctique au mercure présente une variabilité spatiale, et certaines zones semblent plus sensibles (AMAP, 2002). Les sources anthropiques de mercure en Arctique sont extrêmement limitées (Pacyna et Keeler, 1995), si l'on fait exception de certaines zones polluées en Russie (Bard, 1999). Le mercure arrive en Arctique très majoritairement sous forme gazeuse par transport atmosphérique à longue distance. Les mécanismes de dépôt observés sous nos latitudes tempérées et présentés dans le § I.2.1 ne peuvent pas sérieusement expliquer les niveaux élevés constatés. Comment comprendre alors le passage du mercure élémentaire gazeux présent dans le réservoir atmosphérique vers les écosystèmes polaires où il s'accumule sous une forme organique toxique ? Un phénomène spectaculaire observé au printemps polaire, les pluies de mercure ou Atmospheric Mercury Depletion Events (AMDEs) pourrait être un premier élément de réponse.

I.4.2. Les AMDEs

Le suivi continu dans l'atmosphère des concentrations en Hg° à Alert, Nunavut, Canada (82°30'N, 62°30'W), initié en janvier 1995, a permis pour la première fois l'observation d'épisodes de AMDEs (Schroeder *et al.*, 1998). Alors que les niveaux étaient restés stables autour de ~1,5 ng.m^{-3} de janvier à février et de juin à décembre, des chutes brutales de concentration ont été observées entre mars et mi-mai, où en moins de 24 heures on a mesuré des niveaux atmosphériques en Hg° quasiment nuls (niveaux inférieurs à

0,1 ng.m^{-3}). Ces données sont reportées sur la figure I.9 (courbe bleue). Ce comportement était alors inattendu, pour un gaz caractérisé par son long temps de résidence dans l'atmosphère.

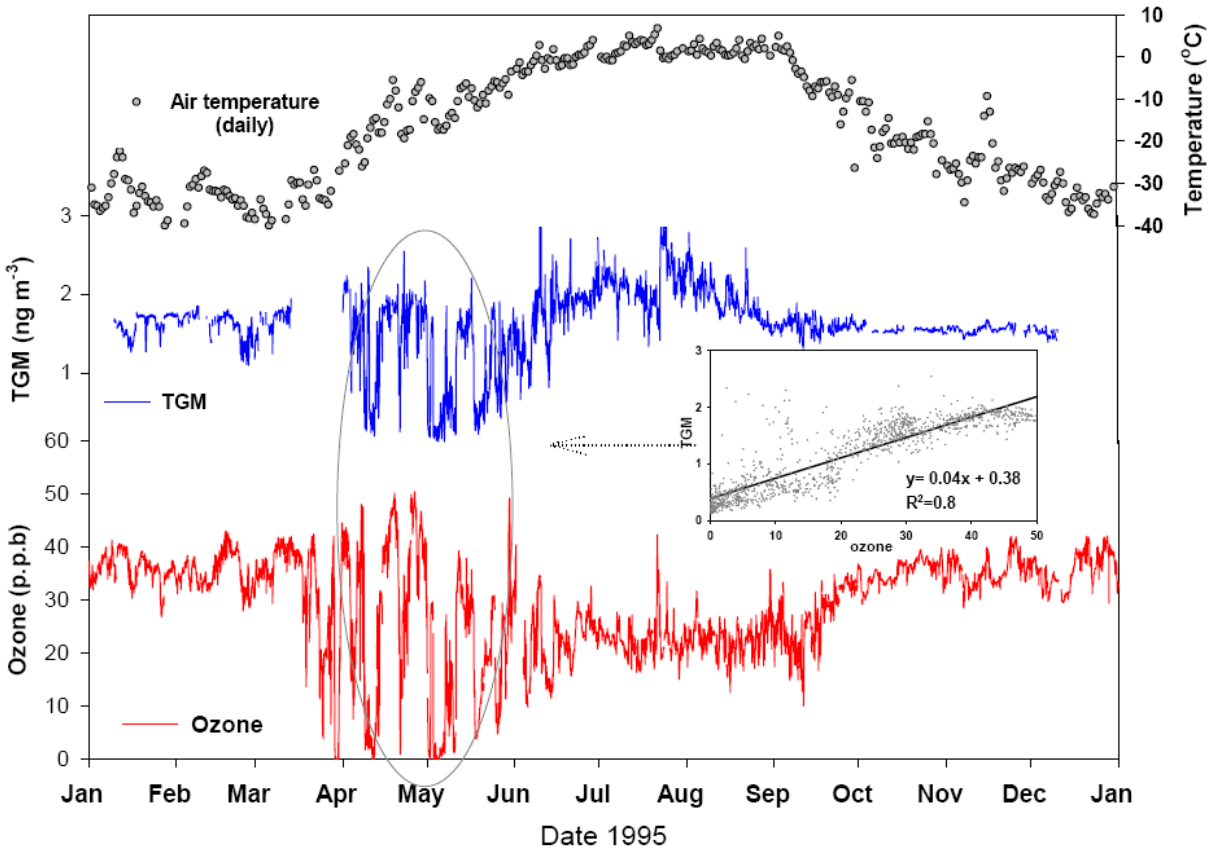


Figure I.9. Illustration des premiers AMDEs observés à Alert en 1995 par Schroeder *et al.* (1998). La corrélation (r^2=0,80) entre le mercure (courbe bleue) et l'ozone (courbe rouge) a été obtenue avec les mesures du 9 avril au 29 mai.

De nombreuses campagnes de mesure ont ensuite permis de renouveler l'observation de tels évènements dans différents sites arctiques : à Alert (Lu *et al.*, 2001; Steffen *et al.*, 2002), à Barrow (Lindberg *et al.*, 2001; Lindberg *et al.*, 2002b), à Anderma (Steffen *et al.*, 2004), à Ny Alesund (Berg *et al.*, 2003; Ferrari *et al.*, 2005; Sommar *et al.*, 2007) ou encore à Station Nord (Skov *et al.*, 2004). Enfin, des épisodes de pluie de mercure ont aussi été rapportés en Antarctique (Ebinghaus *et al.*, 2002b; Temme *et al.*, 2003a; Brooks *et al.*, 2007b) et à Kuujjuarapik, un site subarctique (55°N) (Hönninger, 2002; Poissant *et al.*, 2002). La figure I.10 présente la localisation des différents sites de l'hémisphère nord.

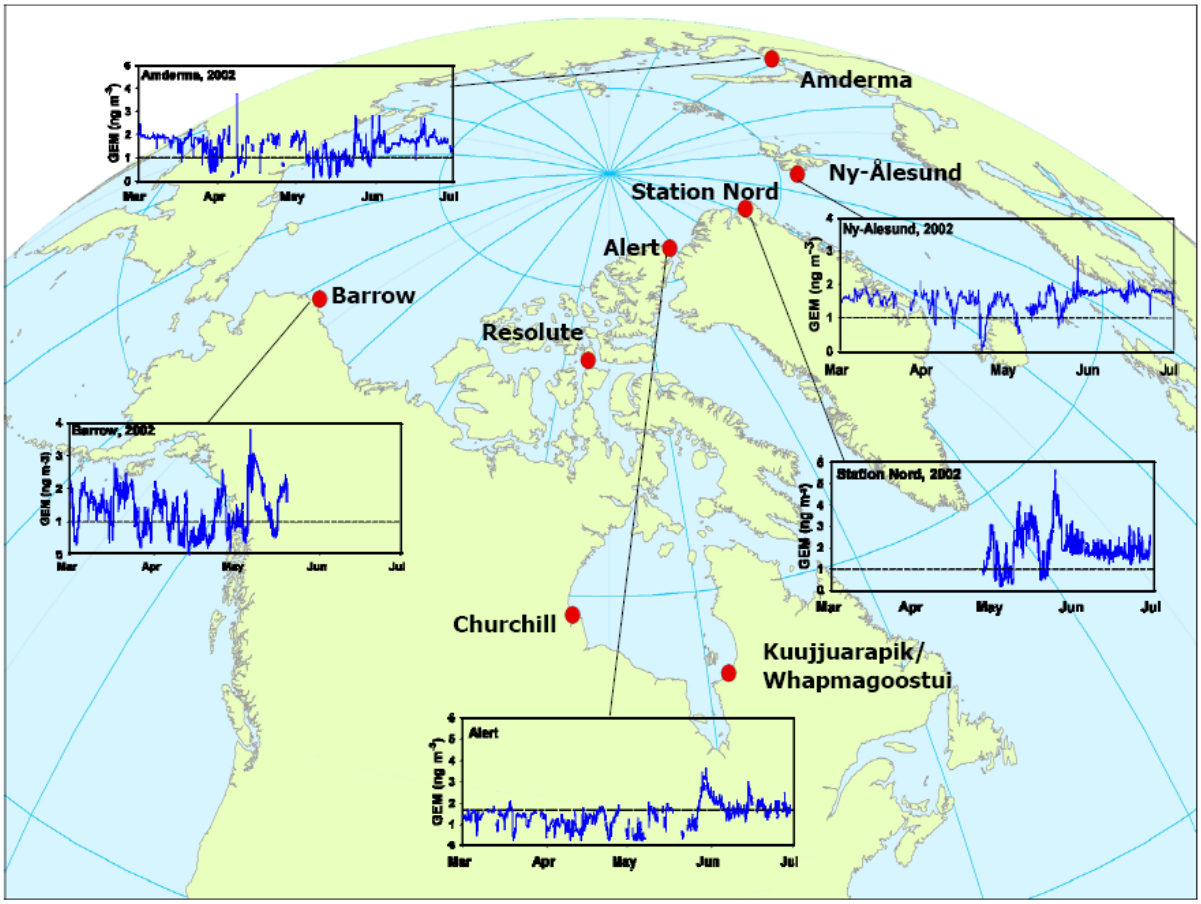


Figure I.10. Localisation des sites d'étude du mercure en Arctique, et aperçus des séries temporelles en Hg° au printemps 2002 pour chacun de ces sites. Les niveaux inférieurs à 0,1 ng.m^{-3} correspondent à des éventements d'AMDEs (Steffen *et al.*, 2007).

Comme le mercure élémentaire gazeux, l'ozone montre des épisodes de déplétion au printemps polaire pendant lesquels, en quelques heures, les concentrations atmosphériques chutent d'un niveau de fond arctique de (~40 ppb) à moins de 10 ppb, et parfois à des niveaux inférieurs aux limites de détection analytique. La figure I.9 reporte les concentrations en ozone mesurées en même temps que celles en Hg° à Alert pendant le printemps 1995. Ce phénomène, connu sous l'appellation de LOE (Low Ozone Event), a été observé pour la première fois dans les années 1980 à Barrow (Oltmans et Komhyr, 1986) et à Alert (Bottenheim *et al.*, 1986). La corrélation forte des concentrations en Hg° et O_3 au printemps (cf. figure I.9) met en évidence que les mécanismes chimiques responsables des LOEs et AMDEs sont soit les mêmes soit liés. On s'accorde aujourd'hui à expliquer la destruction de l'ozone et du mercure élémentaire gazeux par une chimie homogène faisant intervenir des radicaux halogénés. Les oxydants potentiels de Hg° dans l'atmosphère que sont O_3 ou $OH^{\bullet}$ ne sont pas assez réactifs pour expliquer ces brusques chutes de concentration. En considérant 3×10^{-20} cm^3.molécule^{-1}.s^{-1} et 9×10^{-14} cm^3.molécule^{-1}.s^{-1} comme constantes de

vitesse d'oxydation de Hg° par O_3 (Hall, 1995) et $OH^{\bullet}$ (Pal et Ariya, 2004a) respectivement, on obtient un temps de vie de l'ordre de quatre mois pour Hg° (e.g. Selin *et al.*, 2007). 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, $Cl^{\bullet}$ et $Br^{\bullet}$ concluent au rôle prépondérant des radicaux $Br^{\bullet}$ et $BrO^{\bullet}$ qui pourraient expliquer à eux seuls les phénomène d'AMDEs. L'oxydation de Hg° est très limitée avec Cl_2 et Br_2 du fait des faibles constantes de vitesse, et les faibles concentrations environnementales en $Cl^{\bullet}$ sont le facteur limitant l'oxydation de Hg° par ce radical. Le tableau I.3 suivant propose les valeurs de constantes disponibles dans la littérature pour les réactions discutées précédemment.

Réaction	**Vitesses de réaction (cm^3. $molécule^{-1}$. s^{-1})**	**Références**
$Hg° + O_3 \rightarrow produits$	$(3 \pm 2) \times 10^{-20}$	Hall (1995)
	$(7{,}5 \pm 0{,}9) \times 10^{-19}$	Pal et Arya (2004b)
	$(2{,}5 \pm 0{,}9) \times 10^{-19}$	Sumner (2005)
$Hg° + OH \rightarrow produits$	$(8{,}7 \pm 2{,}8) \times 10^{-14}$	Sommar *et al.* (2001a)
	$(9{,}0 \pm 1{,}3) \times 10^{-14}$	Pal et Arya (2004a)
	$\leq 1{,}2 \times 10^{-13}$	Bauer *et al.* (2003)
$Hg° + Cl \rightarrow produits$	$1{,}0 \times 10^{-11}$	Ariya *et al.* (2002)
	$6{,}4 \times 10^{-11}$	Khalizov *et al.* (2003)
		Voir aussi Donohoue *et al.* (2005)
$Hg° + Cl_2 \rightarrow produits$	$(2{,}6 \pm 0{,}2) \times 10^{-18}$	Ariya *et al.* (2002)
	$(3 \pm 2) \times 10^{-20}$	Sumner (2005)
$Hg° + Br \rightarrow produits$	$3{,}2 \times 10^{-12}$	Ariya *et al.* (2002)
	$2{,}0 \times 10^{-12}$	Khalizov *et al.* (2003)
	$1{,}1 \times 10^{-12}$	Goodsite *et al.* (2004)
	$3{,}6 \times 10^{-13}$	Donohoue *et al.* (2006)
$Hg° + BrO \rightarrow produits$	$1{,}5 \times 10^{-11} < k < 6{,}4 \times 10^{-11}$	Raofie et Ariya (2003)
	$6{,}4 \times 10^{-11}$	Sumner (2005)
$Hg° + Br_2 \rightarrow produits$	$\leq 0{,}9 \times 10^{-16}$	Ariya *et al.* (2002)

Tableau I.3. Vitesses des principales réactions amenant la destruction de Hg° dans l'atmosphère.

La présence de sels marins amène des concentrations élevées en radicaux bromés dans l'atmosphère polaire au dessus de l'océan et à proximité des côtes. L'oxydation de Hg° par $Br^{\bullet}$ et/ou $BrO^{\bullet}$ voire $ClO^{\bullet}$ peut donner lieu à divers produits d'oxydation comme par exemple $HgBr_2$, HgO, $HgBrO_2$, HgBrCl, HgBrOH, HgBrI, $Hg(OH)_2$. Ces composés que nous avons définis sous l'appellation générale de RGM (Reactive Gaseous Mercury) peuvent s'associer aux particules présentes dans l'atmosphère et former du PM. Suivant la nature des

particules, l'association avec le RGM sera plus ou moins facile (Rutter et Schauer, 2007). La figure I.11 présente une vision synthétique de la chimie du mercure au printemps polaire pendant les AMDEs.

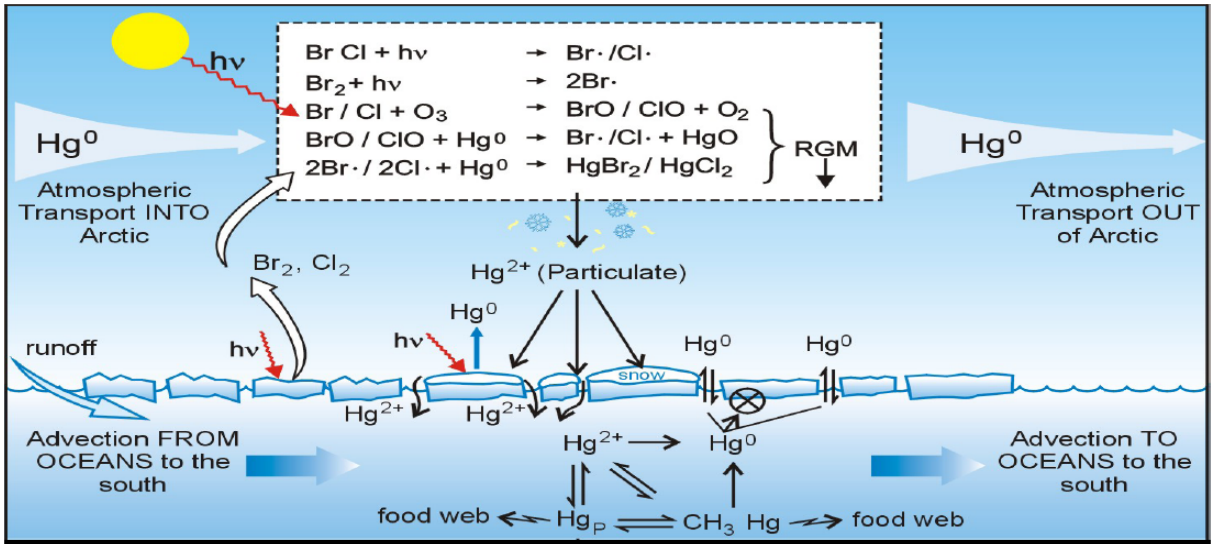


Figure I.11. Représentation schématique du cycle du mercure dans les régions polaires (Steffen *et al.*, 2007).

La figure I.11 rappelle que les produits RGM et PM des AMDEs sont sujets à un dépôt rapide : c'est donc sur les surfaces enneigées et glacées qu'ils vont s'accumuler. Les zones polaires sont caractérisées au printemps par des interactions fortes entre basse atmosphère et manteau neigeux, qui se caractérisent par des flux bidirectionnels en espèces mercurielles.

I.4.3. Interactions entre atmosphère et manteau neigeux

Pendant l'hiver boréal, le manteau neigeux recouvre l'Océan Arctique, l'Antarctique, la majorité des terres situées au delà de 50°N, et une grande partie des terres localisées entre les 40°N et 50°N, soit environ 14% de la surface de la planète (Pielke *et al.*, 2004). La neige est un milieu poreux et perméable où l'air peut facilement circuler : c'est un réacteur chimique complexe capable de produire oxydants et réducteurs qui jouent un rôle important dans le cycle atmosphérique de nombreux gaz (Dominé et Shepson, 2002). Les manteaux neigeux offrent de larges surfaces glacées en contact avec l'air atmosphérique qui sont non seulement le siège idéal pour de nombreux processus physiques d'adsorption et de désorption de gaz traces (Legagneux *et al.*, 2002), mais aussi le support de réactions chimiques hétérogènes (Grannas *et al.*, 2007). Récemment, Grannas *et al.* (2007) ont proposé un article de revue des processus photochimiques qui existent au sein des

manteaux neigeux, et de leur impact en terme d'échanges gazeux avec la basse atmosphère. Moins nombreux, des processus nocturnes, c'est-à-dire pouvant se dérouler en absence d'irradiation solaire, ont également été observés dans l'air de la neige.

Lors des AMDEs, les produits d'oxydation de Hg°, à savoir RGM et PM, sont sujets à un dépôt sur les surfaces enneigées. L'augmentation des concentrations de surface en mercure total a été observée pour différents manteaux neigeux arctiques après des épisodes d'AMDEs. Lu *et al.* (2001) rapportent une augmentation moyenne de ~10 à ~50 $ng.l^{-1}$ 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.* (2002b) observent sur des échantillons de surface provenant de Barrow des concentrations autour de ~1 $ng.l^{-1}$ en janvier 2000, de ~10 $ng.l^{-1}$ en mars, de ~70 $ng.l^{-1}$ début mai et de ~90 $ng.l^{-1}$ fin mai. Steffen *et al.* (2002) mesurent dans des échantillons prélevés à Alert en 2000, une augmentation moyenne de ~5 $ng.l^{-1}$ à ~120 $ng.l^{-1}$ entre l'hiver et le printemps où les AMDEs sont fréquemment observés. Enfin, nos mesures encore non publiées à Ny Alesund mettent en évidence au printemps 2007 des concentrations proches de 200 $ng.l^{-1}$ après AMDEs. Les pluies de mercure pourraient donc augmenter sensiblement le dépôt en mercure en Arctique : Ariya *et al.* (2004) calculent pour l'Arctique un dépôt de 135 $t.an^{-1}$ dû seulement aux AMDEs s'ajoutant aux 225 $t.an^{-1}$ de mercure déposé hors épisodes d'AMDEs. Skov *et al.* (2004) estiment quant à eux le dépôt net d'espèces mercurielles divalentes à 90 $t.an^{-1}$ sans AMDEs et à 200 $t.an^{-1}$ (limite supérieure) avec AMDEs. La question du devenir de ce mercure après dépôt demeure. Une fraction de ces espèces mercurielles divalentes pourrait être réduite par des processus photochimiques au sein du manteau neigeux, et réémise vers l'atmosphère sous forme élémentaire gazeuse. De forts flux d'émission en Hg° ont ainsi été observé après des évènements d'AMDEs (Ferrari *et al.*, 2005). Ainsi, Poulain *et al.* (2004) mesurent sur l'île de Cornwallis (Nunavut, Canada) qu'en 48 heures, 92% du mercure déposé pendant un épisode d'AMDE retourne vers l'atmosphère. Une autre partie de ce mercure déposé pourrait rester dans la neige, et être évacué lors de la fonte vers d'autres compartiments des écosystèmes comme les sols, les eaux douces ou océaniques. Enfin, des interactions entre mercure et activité bactérienne au sein même du manteau neigeux sont à envisager : méthylation et déméthylation ou encore certains processus métaboliques amenant à l'absorption du mercure par les micro-organismes.

Le mercure n'est donc pas un élément inerte dans la neige : destruction et production de Hg° ont été observées dans l'air interstitiel de différents manteaux neigeux polaires et également en zones tempérées. Nous proposons dans le § I.5 un état de nos connaissances quant aux processus physiques et chimiques concernant le mercure dans les manteaux neigeux.

I.5. REACTIVITE DU MERCURE DANS LES MANTEAUX NEIGEUX

Pour mieux identifier le rôle potentiel des surfaces enneigées dans la contamination des écosystèmes arctiques, des études de plus en plus nombreuses se sont intéressées à la réactivité du mercure dans les manteaux neigeux.

I.5.1. Importance des caractéristiques physiques du manteau neigeux

La neige est un milieu dynamique dont les propriétés physiques, qui évoluent avec le temps, peuvent influencer les processus chimiques et photochimiques (Dominé *et al.*, 2007). Les changements structuraux de la neige, appelés métamorphisme, décident de la localisation des impuretés, et ont une influence directe sur la production de gaz réactifs dans l'air interstitiel de la neige. La surface des grains est désordonnée, on parle souvent de Quasi Liquid Layer (QLL). Des études théoriques et expérimentales ont en effet montré que la minimisation de l'énergie de surface favorisait la formation d'un très fin film d'eau liquide autour des grains de neige et de glace à des températures négatives (Döppenschmidt et Butt, 2000). De nombreuses espèces ioniques présentes dans la neige sont extrêmement solubles, et l'apparition d'une telle couche liquide pourrait permettre la concentration et le transfert de ces espèces ioniques des grains vers la QLL. Par exemple, Jungwirth et Tobias (2001) ont montré que les ions Br^- présents dans les grains de neige pouvaient migrer vers la QLL. Une chimie hétérogène extrêmement efficace à cette interface liquide et enrichie en réactifs serait alors possible. Cependant, la QLL et son rôle dans les processus chimiques au sein des manteaux neigeux sont encore très mal caractérisés. Des mécanismes d'adsorption et désorption d'espèces gazeuses sur les grains de neige sont également susceptibles d'influencer la composition de l'air interstitiel.

I.5.2. Le manteau neigeux, source de Hg°

La production de Hg° dans l'air interstitiel de la neige a été observée aussi bien aux latitudes polaires (Dommergue *et al.*, 2003; Ferrari *et al.*, 2004b; Ferrari *et al.*, 2005) que tempérées (Faïn *et al.*, 2007), en présence d'irradiation solaire et/ou dans le noir. Elle a été également été mise en évidence par des expériences d'incubation ou de chambre à flux souvent couplées à des mesures sur sites (Lalonde *et al.*, 2002; Lalonde *et al.*, 2003; Dommergue *et al.*, 2007; Faïn *et al.*, 2007). Une de ces études a été réalisée dans le cadre de cette thèse en couplant des mesures de terrain au Col de Porte (France, Alpes) à des mesures de laboratoire en chambre à flux. Elle a donné suite à la publication d'un article dans *Journal of Geophyical Research - Atmosphere*. Elle apporte des observations et des

résultats nouveaux et fait un bilan de nos connaissances sur les processus chimiques de production de Hg° dans les manteaux neigeux et les paramètres les gouvernant.
Cette étude confirme que :

- Production photolytique et nocturne de Hg° existent dans l'air des manteaux neigeux, mais les cinétiques des processus photo-induits sont plus rapides.
- Les paramètres essentiels gouvernant la production photolytique de Hg° sont l'irradiation et la présence d'eau liquide dans le manteau neigeux (et donc indirectement la température de la neige).
- Les longueurs d'ondes courtes (UV_A et UV_B) sont les plus actives pour la photoproduction de Hg°.

Une discussion plus détaillée des processus de production de Hg° dans l'air interstitiel est proposée par l'article « *Diurnal production of Gaseous Mercury in the alpine snowpack before snowmelt »* présenté en annexe A.

I.5.3. Le manteau neigeux, puits de Hg°

La destruction de Hg° dans l'air interstitiel de la neige a été rapportée pour plusieurs sites arctiques côtiers, mais jamais mise en évidence sous nos latitudes tempérées (par exemple pas de destruction de Hg° lors de notre étude au Col de Porte, Alpes, présentée en annexe A). Puisque l'adsorption de Hg° est très limitée (Bartels-Rausch *et al.*, 2002; Ferrari *et al.*, 2004a), ce sont des processus d'oxydation de Hg° qui interviennent. La destruction de Hg° a été observée en phase avec l'irradiation dans les manteaux neigeux de Station Nord (Ferrari *et al.*, 2004b) et Ny Alesund (Ferrari *et al.*, 2005) dans les ~50 premiers cm de surface, où la pénétration de la lumière permet la photochimie (King et Simpson, 2001). Elle a également été rapportée de nuit en surface du manteau neigeux de Kuujjuarapik (Dommergue *et al.*, 2003). Enfin, elle existe avec des concentrations inférieures à 0,3 $ng.m^{-3}$ à un mètre de profondeur dans les manteaux neigeux de Station Nord (Ferrari *et al.*, 2004a) et de Kuujjuarapik (Dommergue *et al.*, 2003), où l'on s'accorde à dire que le flux radiatif transmis est nul. Hg° peut donc être oxydé aussi bien par des processus photo-induits qu'en l'absence de lumière.
Les mécanismes proposés pour expliquer l'oxydation photochimique de Hg° dans l'air interstitiel des manteaux neigeux arctiques et lors des AMDEs sont proches : des composés halogénés, et tout particulièrement les radicaux $Br^{\bullet}$ et $BrO^{\bullet}$ (cf. § I.4.2), seraient responsables de la destruction de Hg°. La destruction de O_3 dans l'air interstitiel a été observée à Alert (Albert *et al.*, 2002) et à Summit (Helmig *et al.*, 2007). Même si aucune mesure simultanée de Hg° et O_3 n'a jamais été publiée, on peut supposer que la destruction de ces deux gaz dans l'air de la neige est liée comme elle l'est dans l'atmosphère lors des

AMDEs. Cependant, les AMDEs sont des événements exceptionnels au printemps polaire, alors que l'oxydation de Hg° a été observée de façon systématique lors des études effectuées entre mars et avril. Le manteau neigeux se comporte comme une source de radicaux halogénés, et les processus chimiques en voie hétérogène y sont facilités par les surfaces. Ainsi, Foster *et al.* (2001) reportent des niveaux de Br_2 aussi élevés que 25 ppt dans l'air interstitiel à Alert au lever du jour. La photolyse facile de ces Br_2 (~620 nm) devient alors une source de radicaux $Br^{\bullet}$. Ce rôle de la composition chimique de la neige a été confirmé, d'une part par la non-observation de destruction de Hg° dans des neiges pauvres en ions sur des sites éloignés des côtes dans les Alpes (Faïn *et al.*, 2007) ou dans l'Ontario (Lalonde *et al.*, 2003), et d'autre part par des expériences d'incubation. Lalonde *et al.* (2003), après avoir constaté l'absence de mécanismes d'oxydation par des expériences d'incubation de neige sur site isolé en Ontario (Canada), ont réalisé l'incubation de cette même neige dopée avec des ions Cl^- : cet ajout a permis l'observation de destruction de Hg°. Même s'il n'y a pas de relation directe entre les ions Cl^- et les radicaux $Br^{\bullet}$, les halogènes semblent bien jouer un rôle dans l'oxydation de Hg°.

Quant à la destruction de Hg° en l'absence de lumière dans l'air interstitiel des manteaux neigeux arctiques, elle s'observe indiscutablement en Arctique mais aucun mécanisme réactionnel ne la décrit dans la littérature.

I.5.4. Compétition entre production et destruction de Hg° dans l'air interstitiel

Les processus d'oxydation et de réduction du mercure présentés précédemment peuvent coexister dans la neige, l'un des phénomènes prédominant sur l'autre selon un équilibre déterminé par un ensemble de paramètres environnementaux. Cet équilibre est complexe si bien que suivant les sites d'études, les phénomènes observés diffèrent. Les études réalisées à ce jour ont toujours mis en évidence une réactivité du mercure dans les manteaux neigeux, avec généralement la combinaison de processus photo-induits et nocturnes. Dans les premières dizaines de centimètres des manteaux neigeux, les processus photochimiques s'observent par des évolutions de concentration en Hg° corrélées ou anti-corrélées à l'irradiation.

Nous proposons ici une illustration de la compétition entre production et destruction de mercure élémentaire gazeux dans l'air interstitiel de la neige en nous appuyant sur la comparaison de trois études de terrain. Les trois sites retenus sont un site arctique, Station Nord (Ferrari *et al.*, 2004b), un site sub-arctique, Kuujjuarapik (Dommergue *et al.*, 2003) et un site tempéré, le Col de Porte (Faïn *et al.*, 2007) (se reporter à la figure I.10 pour la localisation des sites polaires, et à l'annexe A pour une description du Col de Porte). Lors

de chacune de ces études terrain, Hg° a été mesuré *in situ* dans l'air interstitiel de la neige pendant plusieurs jours en période sans AMDEs. Ferrari *et al.* (2005) rapportent également des mesures de Hg° dans l'air interstitiel (à Ny Ålesund, Svalbard), mais en période d'AMDEs.

La figure I.12 illustre de façon schématique les observations réalisées à 40 cm de profondeur. Les bandes jaunes y représentent les périodes de jour et la ligne rouge symbolise le niveau atmosphérique, stable pour tous les sites car nous considérons des périodes sans AMDEs. Différents paramètres environnementaux sont également reportés afin de discuter leurs rôles potentiels.

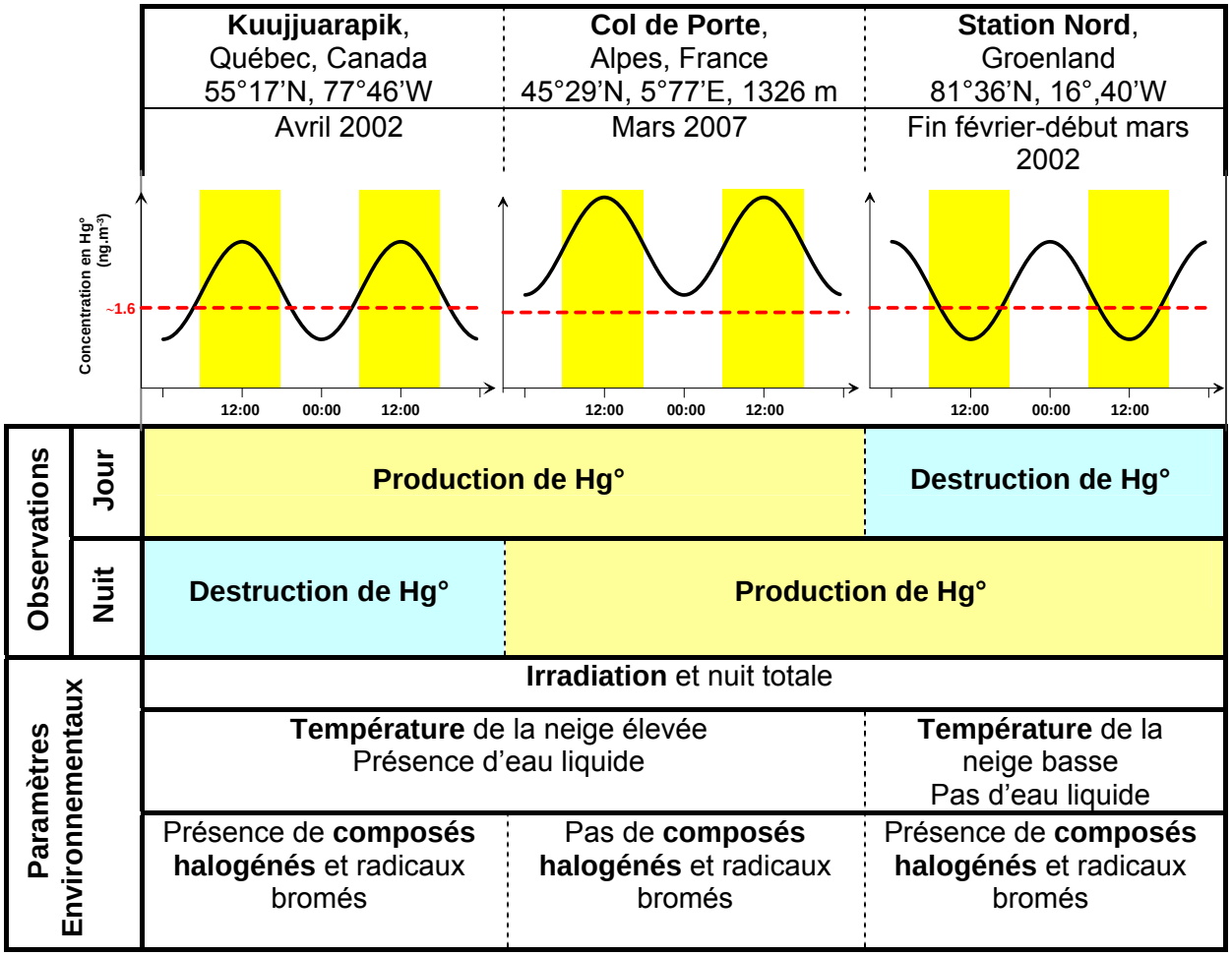


Figure I.12. Production et destruction de Hg° dans l'air interstitiel de trois manteaux neigeux à des latitudes arctique (Station Nord, 82°N), sub-arctique (Kuujjuarapik, 55°N) et tempérée (Col de Porte, 45°N) : description schématique des observations et mise en relation avec certains paramètres environnementaux.

Le rôle de l'irradiation est évident et confirme, aussi bien pour l'oxydation de Hg° que pour les mécanismes de réduction dans l'air interstitiel, la prépondérance des processus photochimiques sur les processus nocturnes. Dans ces trois études, le mercure ne s'est pas

montré inerte en l'absence d'irradiation. On peut supposer que les processus observés la nuit continuent à exister le jour, mais sont masqués par des processus photochimiques plus actifs. Enfin, les réactions nocturnes pourraient entre autres faire intervenir des espèces photo-produites dans la journée et au temps de vie suffisamment long pour être toujours présentes après le coucher du soleil, comme le suggèrent les expériences d'incubation de Lalonde *et al.* (2003). Ceci est probable pour la production de Hg°, comme l'illustrent les observations complexes à Station Nord qui montrent une production nocturne en surface du manteau neigeux, alors que la base de ce même manteau, à un mètre de profondeur dans une zone où le flux radiatif ne pénètre pas, présente des concentrations constamment nulles (Ferrari *et al.*, 2004a).

La production de Hg° dans l'air de la neige existe aux latitudes polaires et tempérées. En revanche la destruction du mercure gazeux n'a jamais été observée sur des sites tempérés et éloignés des sources océaniques (Lalonde *et al.*, 2002; Lalonde *et al.*, 2003; Faïn *et al.*, 2007). Cette observation confirme l'influence de la composition chimique de la neige sur l'équilibre entre production et destruction de Hg° dans l'air interstitiel. Plus particulièrement, elle montre le rôle essentiel des radicaux halogénés (et notamment bromés) dans l'oxydation de Hg° observée dans les manteaux neigeux arctiques (cf. § I.5.3).

La production diurne, corrélée à l'irradiation, s'observe dans des sites aussi bien tempérés que polaires, lorsque les températures dans l'atmosphère et dans la neige sont élevées. Ainsi, une température atmosphérique légèrement positive amènera une fonte partielle dans le manteau neigeux. La présence d'eau liquide semble rendre les mécanismes de production prépondérants sur ceux de destruction de Hg°. En revanche, des températures basses (~-20°C) favoriseront l'émission de Br_2 des surfaces englacées enrichies en ions Br^- (Tarasick et Bottenheim, 2002). Si ces basses températures s'accompagnent de l'irradiation nécessaire à la photolyse du Br_2, l'oxydation de Hg° via l'oxydation des radicaux $Br^\bullet$ deviendra prépondérante sur les mécanismes de production. Ce cas se vérifie à Station Nord.

La figure I.13 propose un bilan des paramètres intervenant dans les processus de destruction et de production de Hg° dans l'air des manteaux neigeux.

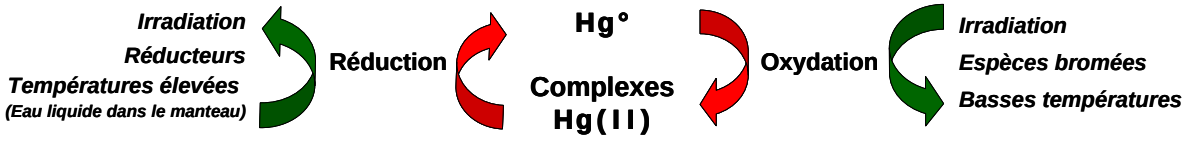


Figure I.13. Représentation schématique des paramètres gouvernant la compétition entre processus d'oxydation et de réduction dans les manteaux neigeux.

Notre discussion est incomplète et de nombreuses situations environnementales n'ont pas été envisagées. Tout d'abord, nous n'avons pas envisagé le cas du manteau neigeux au printemps polaire où l'irradiation n'est jamais nulle. Ferrari *et al.* (2005) ont étudié la dynamique du mercure dans l'air interstitiel à Ny Alesund (Svalbard) en avril 2003, mais pendant une période exceptionnelle d'AMDEs, non représentative. De plus, tous les sites étudiés en Arctique sont des sites côtiers : que se passe-t-il sur les calottes polaires, en altitude et loin de l'océan ? Une étude récente rapporte pour Pôle Sud une chimie atmosphérique du mercure active, et une unique mesure de Hg° dans l'air interstitiel montrant de la production en surface (Brooks *et al.*, 2007a). Ce travail suggère que les calottes Antarctique et Groenlandaise ne sont pas des zones inertes quant au mercure. Des campagnes de mesure sont nécessaires dans ces zones qui représentent de larges surfaces enneigées (~14 millions de km²), et notre travail à Summit a contribué à répondre à ce besoin. Enfin, il y a un manque évident d'études sur la réactivité du mercure pendant la nuit polaire. Les observations actuelles suggèrent en effet que des processus d'oxydation peuvent exister en absence d'irradiation. Les manteaux neigeux arctique et antarctique pourraient-ils être des puits de mercure durant la nuit polaire ? Les variabilités spatiale et temporelle des phénomènes observés mettent finalement en avant la nécessité d'un monitoring long sur un site où les propriétés physico-chimiques du manteau neigeux et la météorologie seraient bien caractérisées.

Le manteau neigeux en Arctique apparaît donc à la fois comme une source et un puits de Hg°. La destruction de Hg° dans l'air interstitiel des couches profondes par des processus nocturnes créé un flux d'incorporation du mercure élémentaire gazeux de l'atmosphère vers la neige de quelques $pg.m^{-2}.h^{-1}$ (Ferrari *et al.*, 2004b). Enfin, la photo-production de Hg° amène dans les couches de surface des concentrations largement supérieures aux niveaux atmosphériques, et des flux d'émission de plusieurs $ng.m^{-2}.h^{-1}$ (largement supérieurs aux flux d'incorporation précédemment évoqués) sont fréquemment mesurés (Schroeder, 2003). Ces flux peuvent atteindre plusieurs centaines de $ng.m^{-2}.h^{-1}$ après les épisodes de dépôts de mercure divalent en surface du manteau neigeux, liés aux AMDEs (observations non publiées, réalisées à Ny Alesund aux printemps 2005 et 2007).

L'étude de Hg° dans le névé et la glace profonde des plateaux polaires, dans le but de reconstruire les évolutions passées des concentrations atmosphériques ne peut s'envisager sans une bonne connaissance des processus chimiques impliquant Hg° dans l'air de la neige de surface.

I.6. ETUDE PALEO-ENVIRONNEMENTALE DU CYCLE DU MERCURE

Les enregistrements des taux de dépôt en mercure divalent dans les archives naturelles et certaines données instrumentales collectées depuis trente ans mettent en évidence l'impact des activités humaines sur le cycle du mercure. Cette perturbation est modélisée, mais elle est encore peu connue, et a besoin d'être plus fortement contrainte par des données nouvelles.

I.6.1. Etat de nos connaissances

I.6.1.1. Données instrumentales atmosphériques

Les premières mesures fiables des concentrations en Hg° dans l'atmosphère ont été obtenues en 1977 au dessus de l'océan l'Atlantique (Slemr *et al.*, 1985), et le premier suivi du mercure élémentaire gazeux atmosphérique a été initié à Rörvik en Suède en 1980. Le tableau 1.4 liste les monitorages atmosphériques réalisés ces trente dernières années. La figure I.14, adaptée de Slemr *et al.* (2003) par Lindberg *et al.* (2007), propose une synthèse des données collectées sur les sites décrits dans le tableau I.4.

Site	Latitude, longitude et altitude	Dates d'observation	Références
Rörvik (Suède)	57°N, 11°E, 10 m	1980 - 2006	Slemr *et al.* (2003)
Wank (Allemagne)	47°N, 11°E, 1780 m	1990 - 2001	Slemr et Scheel (1998)
Lista (Norvège)	58°N, 6°E, 10 m	1993 - 2006	Slemr *et al.* (2003)
Mace Head (Irlande)	53°N 9°W, 10 m	1996 - 2006	Ebinghaus *et al.* (2002a)
Alert (Canada)	82°N, 62°E, 205 m	1995 - 2006	Steffen *et al.* (2005)
Ny Ålesund (Norvège)	78°N 11°E, 474 m	1995 - 2006	Slemr *et al.* (2003)
Le Cap (Afrique du Sud)	34°S, 80°W, 230 m	1996 - 2006	Baker *et al.* (2002)
Neumayer (Antarctique)	70°S, 80°W	2001 - 2006	Ebinghaus *et al.* (2002b)

Tableau I.4. Sites de monitorage du mercure élémentaire gazeux dans les hémisphères nord et sud depuis 1977.

Sur la figure 1.14 sont aussi représentées des mesures de concentrations en Hg° collectées sur les océans Atlantique et Pacifique avec des analyseurs embarqués à bord de navires scientifiques. Sur l'Atlantique, ces mesures ont été réalisées en 1977, 1978, 1979 et 1980 (Slemr *et al.*, 1985), en 1990 (Slemr et Langer, 1992), en 1994 (Slemr *et al.*, 1995), en 1996

et 1999 (Temme *et al.*, 2003b), et en 2001 sur la mer de Weddell (Temme *et al.*, 2003a). Les mesures sur le Pacifique entre 1980 et 1990 ont été rapportées par Fitzgerald *et al.* (1984), Kim et Fitzgerald (1986), Fitzgerald *et al.* (1986) et Lindberg *et al.* (2007).

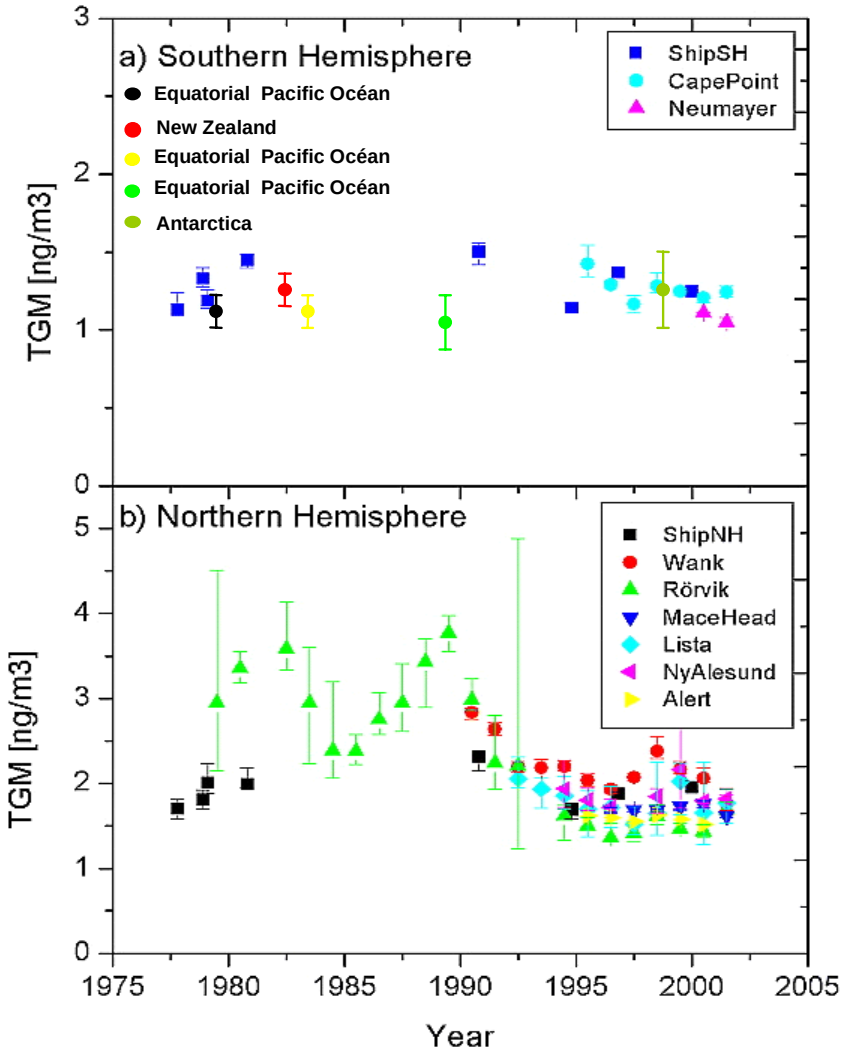


Figure I.14. Concentrations atmosphériques en mercure élémentaire gazeux mesurées à partir d'observatoires terrestres et de navires océanographiques (Lindberg *et al.*, 2007). Pour la description des sites de mesure, se reporter au texte et au tableau I.4.

Deux propositions d'évolution globale du contenu atmosphérique en Hg° depuis trente ans (1977-2007) ont été proposées à partir de l'ensemble des données représentées en figure I.14. Toutes deux supposent une relativement bonne homogénéité des concentrations en mercure élémentaire gazeux à l'échelle de l'hémisphère nord, ce qui semble en effet vérifié depuis 1994 sur des sites arctiques et européens.

Le premier scenario, proposé par Slemr *et al.* (2003), considère toutes les mesures présentées sur la figure I.14. Il suppose des niveaux similaires, entre 1,5 et 2 ng.m^{-3}, entre

1977 et 1994, et un pic de concentration en Hg° au milieu des années 1980. Le second scénario ne tient pas compte de l'enregistrement de Rörvik et suppose que les niveaux en Hg° sont restés stables et constants depuis la fin des années 1970 (Lindberg *et al.*, 2007).
La représentativité de l'enregistrement atmosphérique de Rörvik est effectivement très discutée. Rörvik est situé en Suède prés de Gothenburg, et a été très probablement influencé par des sources locales, tout particulièrement d'origine d'Europe de l'Est, avant la chute du bloc soviétique. Une forte diminution des dépôts humides en espèces mercurielles divalentes a été observée à Rörvik entre 1987 et 1989 et attribuée à une diminution des émissions en Europe de l'Est (Munthe *et al.*, 2001). Enfin, les incertitudes associées aux données collectées à Rörvik sont élevées car le nombre de mesures est réduit (par exemple six mesures en 1980).

I.6.1.2. Le mercure dans les archives environnementales

Sédiments et tourbières :

Les sédiments lacustres et les tourbières sont des archives intéressantes pour retracer l'évolution des dépôts en espèces mercurielles divalentes. La revue récente de Biester *et al.* (2007) suggère que des processus post-dépôt de diagenèse propres aux tourbières les rendent beaucoup moins fiables que les sédiments lacustres. D'autres travaux ont également mis en évidence des sites où les archives lacustres sont très fortement perturbées (Matty et Long, 1995). La variabilité naturelle entre sites (et propre à chaque site) est importante et il est nécessaire de disposer de plusieurs prélèvements lorsqu'on étudie un enregistrement lacustre ou de tourbière.
Suivant la localisation du site étudié, l'information sera locale ou plus régionale. Les espèces divalentes du mercure représentent ~50% des émissions anthropiques, et sont sujettes à un dépôt rapide. Les enregistrements proches des zones industrialisées retraceront donc directement l'évolution des émissions humaines locales.
Ainsi, Bindler (2003) rapporte pour des tourbières du sud de la Suède un maximum du taux d'accumulation en mercure entre les années 1950 et 1970, puis une décroissance de ce taux. Ces observations sont semblables aux travaux de Roos-Barraclough *et al.* (2002) qui montrent dans l'Etang de la Gruère (nord de la Suisse) un maximum d'accumulation en 1970, suivi d'une décroissance. Bien que les valeurs des taux avancés par ces auteurs puissent être surestimées, la tendance observée est cohérente avec les estimations de production industrielle de mercure présentées dans le § I.3.2.1. Les études sont également nombreuses en Amérique du Nord. Citons par exemple Engstrom et Swain (1997) qui observent dans les enregistrements sédimentaires de plusieurs lacs du Minnesota un maximum d'accumulation en mercure entre 1960 et 1970, suivi par un déclin de cette accumulation. Pirrone *et al.* (1998) constatent dans la région des Grands Lacs une

accumulation plus importante entre 1940 et 1970. Ces deux études mettent en relation ces enregistrements lacustres et les estimations de production et de consommation industrielles de mercure des Etats-Unis.

Lorsqu'on s'intéresse à des sites éloignés des zones anthropisées, on obtient un signal non influencé par des émissions locales, et qui nous renseigne sur l'évolution régionale ou globale du réservoir atmosphérique. La plupart des enregistrements dans l'hémisphère nord retracent une croissance lente et progressive depuis les époques préindustrielles, avec un taux d'accumulation en espèces mercurielles multiplié par un facteur deux à quatre (e.g. Engstrom et Swain, 1997; Lamborg *et al.*, 2002a; Lamborg *et al.*, 2002b). Cette augmentation des dépôts en mercure est probablement due à un transport longue-distance depuis des zones industrielles. Elle pourrait aussi être liée à une évolution des processus chimiques atmosphériques : Fitzgerald *et al.* (2005) expliquent une partie des dépôts enregistrés dans les lacs alaskans par les épisodes d'AMDEs (cf. I.4.2). Certaines archives des hautes latitudes peuvent aussi mettre en évidence un pic d'accumulation dans les années 1970, comme par exemple les sédiments lacustres du Groenland Est (Bindler *et al.*, 2001).

Les archives lacustres et de tourbières aux moyennes latitudes enregistrent une signature des activités anthropiques. Elles retracent qualitativement les estimations de consommation de mercure présentées dans le § I.3.2.1, et les scénarios d'émissions décrits dans le § I.3.2.3. Mais elles ne renseignent pas sur l'évolution des concentrations atmosphériques en mercure élémentaire gazeux. Hg° représente pourtant près de 95% du mercure dans l'atmosphère.

Les archives glaciaires :

Peu d'études se sont intéressées à l'archive glace. Le glacier de Freemont, dans le Wyoming (EU) est le seul site tempéré qui ait été utilisé pour la reconstruction des dépôts en mercure divalent (Schuster *et al.*, 2002). Deux forages réalisés en 1991 et 1998 sur 160 mètres montrent en 1980 une augmentation des concentrations d'un facteur trente par rapport à leurs niveau de base suivi d'une diminution récente (cf. figure I.15).

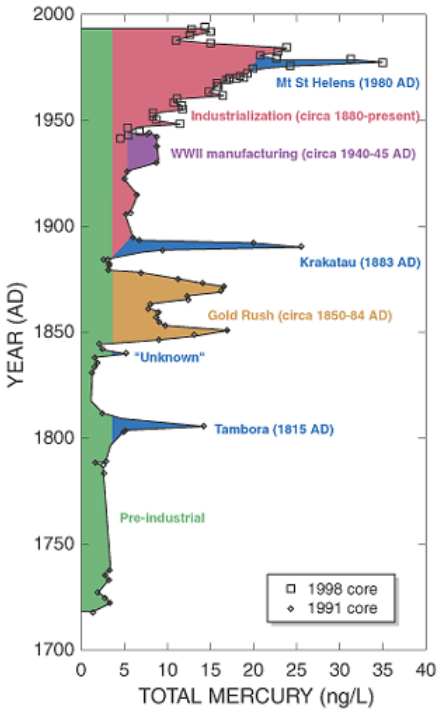


Figure I.15. Evolution des concentrations en mercure total dans deux carottes datées du glacier Freemont (Wyoming, USA) (Schuster *et al.*, 2002).

Cette tendance est identique à celles révélées par la majorité des enregistrements sédimentaires étasuniens et elle suit les chiffres de production et consommation industrielles de mercure aux Etats-Unis reporté par l'USGS (cf. § I.3.2.1). Cet enregistrement glaciaire est fortement influencé par des sources locales, certaines naturelles (éruption du St Helens en 1980), mais la plupart anthropiques (Ruée vers l'or, développement industriel).

Aux latitudes polaires, c'est le site de Summit (Groenland central, cf. § I.6.2.3) qui est le mieux documenté. Boutron *et al.* (1998) ont observé des concentrations en mercure dans le névé daté de 1980 inférieures d'un facteur 1,7 aux niveaux mesurés dans les échantillons datant de 1950-1965. Plus récemment, Mann *et al.* (2005) ont également mesuré une baisse des concentrations moyennes en mercure entre 1989 et 2001 (d'un facteur 1,5). En calculant les ratios des concentrations en mercure avec divers éléments, Boutron *et al.* (1998) montrent que la contribution naturelle est faible devant l'apport anthropique à Summit. Ils concluent ainsi que les variations de concentrations observées sont liées à une diminution des émissions humaines.

I.6.1.3. Perturbation du cycle naturel du mercure par l'Homme

Les mesures de Hg° dans l'atmosphère montrent entre 1990 et 1995 une décroissance légère des concentrations dans l'hémisphère nord (cf. figure I.14), alors que les émissions

anthropiques sont estimées constantes sur cet intervalle de temps (cf. § I.3.2.3). Ces observations atmosphériques sont trop récentes pour mettre en évidence une éventuelle perturbation par l'Homme du cycle du mercure. En revanche, l'augmentation régulière des dépôts en espèces mercurielles enregistrée à partir de la révolution industrielle dans les archives environnementales suggère un impact anthropique à une échelle mondiale.

Des efforts de modélisation ont été réalisés pour quantifier l'impact des activités humaines sur le cycle du mercure, et pour estimer son état préindustriel. En 1994, Mason, Fitzgerald et Morel proposent un premier schéma global pour le cycle du mercure, connu sous le nom de modèle MFM (Mason *et al.*, 1994). Ce model est révisé en 2002 (Mason et Sheu, 2002) pour intégrer une meilleure description des interactions océan-atmosphère. Lamborg *et al.* (2002b) proposent une approche similaire. La figure I.16 reproduit le résultat du modèle de Mason et Sheu (2002) : y sont représentés les différents réservoirs avec leurs contenus et les flux d'échanges qui les caractérisent dans les états préindustriel et actuel.

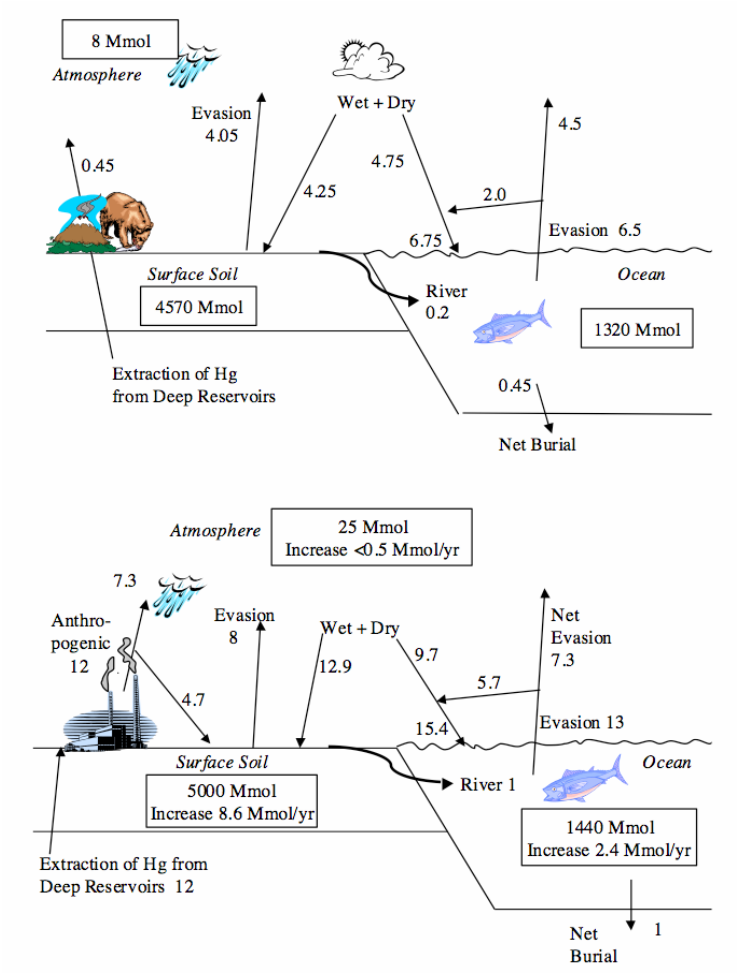


Figure I.16. Flux globaux d'espèces mercurielles entre réservoirs naturels aux époques préindustrielle (schéma supérieur) et moderne (schéma inférieur). Tous les flux sont en Mmole.an^{-1}, une Mmole correspond à 200 tonnes (Mason et Sheu, 2002).

Aujourd'hui, ~4520 tonnes de mercure sont évacuées annuellement dans l'atmosphère, un tiers d'origine naturel, un tiers d'origine anthropique directe, et un tiers dû à la réémission à partir des surfaces naturelles de mercure émis dans le passé par l'Homme. Ce flux est considérable car le contenu atmosphérique n'est que de ~5000 tonnes.

Mason et Sheu (2002) estiment à ~115 000 tonnes la quantité de mercure qui a été transférée des réservoirs géologiques profonds vers l'environnement par l'Homme depuis le début des activités industrielles. Ces émissions ont entraîné une augmentation des concentrations atmosphériques d'un facteur trois, mais également un stockage dans les sols (78% du stockage total) et les océans (22% du stockage total). En supposant que les dépôts ont augmenté linéairement d'un facteur trois depuis 150 ans, les sols ont ainsi accumulé ~86 000 tonnes de mercure, et les océans ~24 000 tonnes. Les sols et les océans jouent donc un rôle de puits naturel. Le mercure déposé dans les sols peut être remobilisé vers l'atmosphère, mais le stockage dans les océans est probablement plus durable. En effet, la recirculation du mercure entre les eaux de surface (situées au dessus de la thermocline, c'est-à-dire ~500 mètres de profondeur) et l'atmosphère est rapide mais le mercure reste piégé dans les eaux océaniques lorsqu'il est transféré à des niveaux plus profonds. Ce processus est amplifié dans l'Atlantique Nord par la circulation thermohaline qui pourrait permettre, lors de la plongée des eaux profondes, le stockage (à l'échelle du millénaire) de ~50 $t.an^{-1}$ de mercure. Quelques études confortent d'ailleurs cette hypothèse en montrant des niveaux en mercure plus élevés dans les eaux profondes de l'Atlantique Nord que dans celles du Pacifique Nord (Mason *et al.*, 1998; Mason et Sullivan, 1999). Enfin, sur les 4800 $t.an^{-1}$ piégées par les eaux profondes, ~200 $t.an^{-1}$ seraient stockées définitivement dans les sédiments océaniques.

I.6.2. Névé et glace aux pôles, des archives atmosphériques uniques

L'étude des sédiments lacustres, des tourbières, et des glaces a mis en évidence une augmentation des taux de dépôt en espèces mercurielles divalentes d'un facteur trois à cinq depuis le début de la révolution industrielle. Cette augmentation, liée aux émissions anthropiques, a permis entre autres de contraindre par des modèles l'évolution du cycle biogéochimique du mercure depuis 150 ans. Elle est cependant insuffisante pour caractériser en détail le réservoir atmosphérique et sa composition. Ce réservoir naturel, extrêmement sensible aux perturbations anthropiques, est composé très majoritairement de mercure élémentaire gazeux, et il est impossible de relier à une échelle globale dépôt en Hg(II) et concentration atmosphérique en Hg°. Une meilleure compréhension de l'impact humain sur le cycle du mercure exige une meilleure connaissance de la réponse de

l'atmosphère à ces perturbations anthropiques. Tout particulièrement, il faut aujourd'hui réussir à mieux contraindre pour ces dernières décennies l'évolution du contenu atmosphérique en mercure sous sa forme majoritaire Hg°.

En réponse à cette nécessité, il existe aujourd'hui une archive naturelle qui n'a jamais été utilisée pour l'étude du cycle du mercure : l'air piégé dans le névé et la glace polaire. En effet, en s'accumulant depuis des milliers d'années au Groenland et en Antarctique, la glace a enregistré de nombreuses informations sur les variations naturelles de la composition de l'atmosphère et ses évolutions récentes liées au développement des activités humaines. Ces informations chimiques existent sous phase solide par l'analyse de la glace elle-même, mais également sous phase gazeuse. La glace profonde piège l'air atmosphérique sous forme de bulles. L'extraction de l'air contenu dans ces bulles a permis notamment la reconstruction des concentrations atmosphériques passées en CO_2 et en méthane sur les derniers 800 000 ans (e.g. Siegenthaler *et al.*, 2005). Nous avons adapté cette méthode au mercure élémentaire gazeux et avons déterminé sa fonction de transfert à Summit, Groenland. Les paragraphes suivants donnent une description du névé polaire nécessaire à la compréhension de nos travaux, et introduisent la problématique de l'étude du mercure dans les archives du Groenland central.

I.6.2.1. Description du névé polaire

Pour aborder la notion de fonction de transfert, une présentation rapide du névé polaire et des mécanismes physiques de transport des gaz au sein de ce milieu poreux est nécessaire.

La neige se dépose à la surface des calottes groenlandaise et antarctique et se densifie progressivement pour devenir de la glace. Cette densification se fait en plusieurs étapes. Par convention, le terme neige définit le dépôt de surface de l'année, le névé correspond à la neige qui se densifie en profondeur, tout en gardant un caractère poreux qui permet la circulation des gaz ; enfin, la glace se caractérise par une porosité ouverte nulle. La porosité totale d'un échantillon de neige se définit comme la fraction de volume occupé par l'air. Elle se décompose en porosité ouverte et porosité fermée. Les porosités ouvertes sont en contact avec l'atmosphère et autorisent les gaz à diffuser dans le névé. Les porosités fermées piègent et isolent ces gaz qui ne peuvent alors plus diffuser.

La neige qui s'accumule en surface est non tassée, de faible densité (~0,35 $g.cm^{-3}$) et de forte porosité totale (Schwander *et al.*, 1993). Une fois déposés, les grains de neige s'arrondissent, se tassent et forment des liaisons entre eux par l'action mécanique du vent ou encore par le transport de matière dû au gradient de pression (évaporation et condensation à la surface des grains). La compaction du manteau neigeux augmente alors par glissements des grains les uns par rapport aux autres au niveau des joints de grains. Ce réarrangement de l'empilement s'observe jusqu'à des densités proches de 0,55 $g.cm^{-3}$. La

profondeur de cette densité critique varie entre dix mètres (sites « chauds ») et trente mètres (sites « froids »). Lorsque la densité dépasse ~0,55 g.cm^{-3}, la densification devient plus lente : le glissement des grains entre eux n'est plus possible, et la densification se fait alors par déformation plastique due à la charge de la colonne de neige des couches supérieures (cf. figure I.17). La transition entre névé et glace se fait à des densités entre 0,80 et 0,84 suivant la température du site.

Le transport des gaz dans le névé dépend directement de la structure physique de celui-ci. On peut distinguer trois zones caractéristiques : la zone de mélange, la zone de transport et la zone de fermeture. La glace, située en dessous du névé, peut être décrite comme la zone d'advection. La figure I.17 décrit ces zones avec les évolutions suivant la profondeur de la densité, la porosité fermée et des concentrations en CO_2.

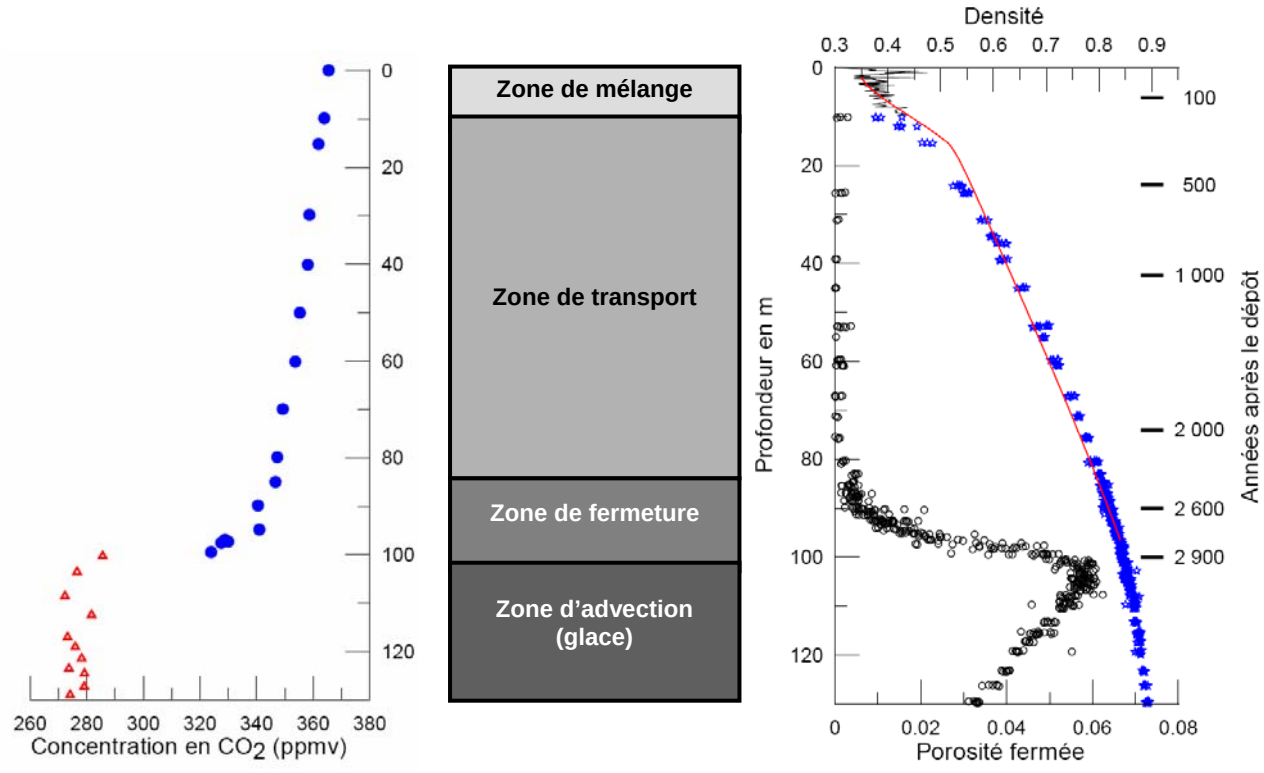


Figure I.17. Description schématique de la structure du névé illustrée par les évolutions en profondeur de la densité, de la porosité fermée et des concentrations en CO_2. Exemple du site de Vostok, Antarctique (source : J.-M. Barnola).

La zone de mélange (ou couche convective) est proche de la surface. De forts gradients de température et de pression y engendrent une homogénéisation entre l'air atmosphérique de la surface et l'air présent dans les pores ouverts. Son épaisseur dépend des sites.

La zone de transport est la zone la plus étendue et s'étend jusqu'à la profondeur où la diffusion devient nulle (et non pas où la porosité ouverte devient nulle).

La zone de fermeture des pores (ou *lock-in zone*) est une zone de transition où l'on passe d'un milieu à pores ouvert à un milieu à pores fermés (c'est-à-dire des bulles individuelles). Cette transition n'est pas brutale, et se fait progressivement. On définit par close-off la profondeur ou toutes les porosités se sont fermées, c'est-à-dire la limite inferieure de la zone de fermeture. Suivant l'accumulation et la température de surface du site, la profondeur du close-off évolue entre 60 et 120 mètres, et l'âge de la glace à cette profondeur varie entre 100 et 2500 ans. Le profil de porosité fermée représenté sur la figure I.17 montre bien le caractère progressif de la fermeture des pores.

Dans **la zone d'advection**, toute la porosité est fermée et les gaz piégés dans les bulles descendent avec les couches de glace. Le transport des gaz n'est alors plus qu'un phénomène d'advection des couches de glace lié à l'accumulation de la neige en surface.

I.6.2.2. Présentation du site de Summit

Le principal critère pour le choix d'un site pour une opération de prélèvement d'air dans le névé est la fenêtre temporelle. Un air plus ancien à la base du névé permettra de remonter aux compositions atmosphériques plus loin dans le passé. En pratique, le choix du site dépend également de considérations logistiques, les pompages d'air étant souvent associés aux forages profonds. L'âge maximal de l'air dans le névé dépend principalement de la profondeur de la transition névé-glace, c'est-à-dire de la profondeur du close-off. Lorsque cette transition est profonde, le parcours des molécules pour l'atteindre est plus long, et leur âge augmente. La profondeur du close-off dépend elle-même de deux paramètres : la valeur de la densité au close-off et le profil de densité du névé, qui détermine la profondeur à laquelle cette densité limite est atteinte.

Profil de densité du névé et densité au close-off sont fonctions de paramètres climatiques de surface : l'accumulation annuelle et la température moyenne (Raynaud et Lebel, 1979; Barnola *et al.*, 1991). Ainsi, une faible température de surface ralentira le processus de densification en surface, si bien que l'on atteindra la densité de fermeture des pores plus profondément. Une forte accumulation quant à elle diminuera la vitesse relative de densification du névé en accélérant l'advection des couches vers le bas. La densification s'étirera donc plus profondément dans le névé, ce qui induira également un close-off plus éloigné de la surface. Enfin, on évitera les sites où existe la fusion estivale qui rend difficile la modélisation du transport des gaz dans le névé. Il faut donc un site où les températures restent négatives tout au long de l'année.

Le site idéal est donc très froid et présente une forte accumulation. Ces deux paramètres évoluant en sens opposés, il faut trouver les bons compromis. Le meilleur connu aujourd'hui

est le site de Pôle Sud, qui présente avec une température moyenne de -51°C et une accumulation de surface annuelle de 80 $kg.m^{-2}.an^{-1}$, un close-off à 123 m de profondeur. Le site de Summit est également intéressant, avec une température moyenne de -32°C, et une forte accumulation de 210 cm $kg.m^{-2}.an^{-1}$.

Situé au centre de la calotte groenlandaise à 3200 mètres d'altitude, le site de Summit (72.6°N, 38.5°W) est historiquement le lieu du forage GRIP (EUROCORE) en 1989 (cf. figure I.18). Le camp est resté en place après le forage et a évolué en observatoire atmosphérique. D'autres forages ont par la suite été réalisés au Groenland, comme celui de NorthGRIP en 1995 (300 km au nord de GRIP), ou encore celui plus récent de GISP2 en 2002.



Figure I.18. Localisation de la station américaine de Summit (point rouge), au centre du Groenland.

Dans le cadre de notre étude, le site de Summit était particulièrement intéressant. Comme nous l'avons déjà évoqué, il propose un bon compromis entre accumulation de surface et température moyenne, si bien qu'il offre une fenêtre temporelle satisfaisante pour l'étude de l'atmosphère passée. De plus, les propriétés physiques du névé (densité, tortuosité..) y sont bien connues, et des opérations de pompage y ont déjà été menées dans le passé. Enfin, les processus chimiques à l'interface air/neige y sont activement étudiés (e.g. Dibb, 2007).

I.6.2.3. Problématique de la fonction de transfert de Hg°

Le névé est donc un milieu poreux, où les gaz peuvent diffuser de l'atmosphère en profondeur. Plus on s'éloigne de la surface, plus on trouve un air ancien. Les différentes molécules ne diffuseront pas à la même vitesse, si bien qu'il n'existe pas dans le névé de relation simple profondeur-âge. D'une façon générale, au close-off la glace est plus vieille que l'âge moyen de l'air qu'elle a emprisonné. A une profondeur donnée, un gaz sera caractérisé par une distribution en âge, pour un âge donné, un gaz se verra distribué sur

plusieurs profondeurs. La combinaison de ces distributions en âge et en profondeur est ce qu'on appelle la fonction de transfert. Elle est caractéristique d'un gaz donné à un site donné, et visuellement se représente en trois dimensions. C'est la fonction de transfert qui permettra de déconvoluer le signal gaz mesuré dans le névé, et de lui faire correspondre le signal atmosphérique recherché. Elle dépend des propriétés du névé, et est donc indirectement fonction des paramètres climatiques de surface qui déterminent la structure du névé. La variation de ces paramètres à l'échelle des cycles climatiques amène d'ailleurs une évolution dans le temps de la fonction de transfert. Elle dépend également des propriétés du gaz étudié, qui contrôlent les mécanismes de diffusion dans le névé, mais qui peuvent aussi perturber la fonction de transfert, et parfois rendre sa construction délicate, voire impossible. Le cas le plus simple est celui de gaz comme le CO_2 ou le méthane dont les concentrations atmosphériques ont évolué lentement, et qui sont chimiquement inertes dans l'air interstitiel du névé. Aucun obstacle ne s'oppose alors à l'étude de leurs fonctions de transfert. Certaines espèces comme le COS (sulfure de carbonyle) se caractérisent par une évolution saisonnière de leurs concentrations dans la basse atmosphère. Il faut alors s'assurer que ces variations cycliques ne perturbent pas durablement la fonction de transfert (e.g. Montzka *et al.*, 2004). Enfin, pour certains gaz, l'existence au sein même du névé de processus chimiques qu'on ne sait pas modéliser peut rendre la fonction de transfert indéterminable. Par exemple, des processus de production *in situ* de CH_3Br dans l'air du névé au Groenland viennent complètement masquer l'enregistrement de l'évolution atmosphérique de ce composé (Aydin *et al.*, 2007).

Comme nous l'avons décrit dans le § I.5, le mercure se caractérise par une chimie active dans l'air des manteaux neigeux saisonniers et côtiers en Arctique. Aucune étude n'a été réalisée à Summit, et la réactivité du mercure n'y a pas été étudiée. Cependant, Brooks *et al.* (2007a) rapportant l'observation de production de Hg° dans les premiers cm du manteau neigeux à Pôle Sud, suggèrent que les calottes polaires sont aussi le lieu d'une chimie active du mercure. Caractériser cette éventuelle réactivité à Summit et son influence sur la fonction de transfert est un travail préliminaire indispensable avant toute analyse du névé profond.

Chapitre II : Outils et méthodes pour l'étude de la fonction de transfert du mercure élémentaire gazeux

L'étude de la fonction de transfert du mercure élémentaire gazeux à Summit a nécessité de mesurer cette espèce dans la basse atmosphère, dans l'air de la neige et dans l'air du névé profond. Nous avons utilisé un unique instrument, l'analyseur Tekran 2537A, en l'adaptant à chacun de ces milieux. Nous avons ensuite couplé nos mesures expérimentales réalisées dans le névé avec un modèle de diffusion de l'air dans le névé, afin de reconstruire la composition passée de l'atmosphère en Hg°.

II.1. CARACTERISATION DU RESERVOIR ATMOSPHERIQUE

II.1.1. Mesure de Hg° par l'analyseur Tekran 2537A

Le mercure élémentaire gazeux a été mesuré lors de nos campagnes de terrain à Summit à l'aide d'analyseurs 2537A (Tekran Inc., Canada). Le 2537A est un instrument qui couple pré-concentration du mercure par amalgamation en vapeur froide avec l'or et détection par spectrophotométrie de fluorescence atomique. L'air est échantillonné par des lignes téflon de diamètre ¼'' à un débit ajustable entre 1,0 et 1,5 $l.min^{-1}$ et circule à travers un piège de pastilles de chaux sodée et un filtre téflon (pores de ~0,2 µm) afin d'éliminer les particules indésirables, les traces acides, les sels marins ou encore l'humidité. Dans l'instrument, un piège en or amalgame toutes les formes du mercure contenues dans l'échantillon. Cependant, on considère que l'analyseur 2537A ne mesure que Hg°, car RGM et PM, espèces largement minoritaires dans l'atmosphère, se déposent facilement sur les lignes de prélèvement, le piège à soude ou encore le filtre téflon. L'amalgamation du mercure sur l'or étant un phénomène réversible, le chauffage des pièges à 600°C sous flux d'argon ultra-pur permet de libérer le mercure qui est alors conduit dans une cellule optique de détection. Les atomes y sont excités, et un détecteur couplé à un photomultiplicateur mesure leur émission à 253,7 nm lors de leur retour dans leur état énergétique fondamental. L'utilisation d'un flux d'argon permet d'éviter dans la cellule de détection tout phénomène de quenching du mercure gazeux avec des molécules comme O_2 ou N_2.

La présence de deux pièges en or montés sur des voies parallèles permet d'effectuer simultanément l'étape de prélèvement et d'amalgamation, et celle de détection avec un pas de temps ajustable, généralement fixé à 300 secondes. Le 2537A permet donc de mesurer Hg° de façon continue avec une mesure toutes les 5 minutes. Cet instrument possède une

chambre de perméation parfaitement régulée en température où le mercure élémentaire gazeux est en équilibre avec sa phase liquide, utilisée comme une source de calibration interne. Une éventuelle dérive de l'appareil est donc corrigée en effectuant une calibration interne par jour. Cette source interne doit être contrôlée par des calibrations externes de l'appareil : injection par une micro-seringue électronique d'une quantité connue de mercure gazeux sous un flux d'air zéro (air dépourvu de mercure). De telles injections sont délicates, et souvent difficiles à opérer sur le terrain. Lors de nos campagnes de mesure arctiques, les analyseurs 2537A ont été systématiquement contrôlés au laboratoire par calibration externe avant leur envoi sur le terrain, et à leur retour. La limite de détection du 2537 A est évaluée à environ 0,15 ng.m^{-3} (Aspmo *et al.*, 2005).

II.1.2. Calibration du 2537A pour une utilisation en altitude

Afin d'obtenir une mesure fiable de Hg°, Tekran recommande d'utiliser l'analyseur 2537A à des pressions atmosphériques supérieures ou égales à 800 mbar, c'est-à-dire à des altitudes inferieures à 2000 mètres. Le site de Summit, au centre du Groenland, est à 3200 mètres d'altitude, et la pression atmosphérique y fluctue autour de 675 mbar. Afin de quantifier l'effet de ces basses pressions sur le fonctionnement du 2537A, nous avons réalisé des mesures au Centre de Recherche du Service de Santé des Armées (CRSSA, La Tronche, France) en partenariat avec le Département des Facteurs Humains dirigé par Xavier Bigard. Nous avons eu la possibilité d'y utiliser une chambre hypobare de volume 2 m^3 (cf. figure II.1) où l'influence de la pression sur les deux analyseurs 2537A (SN : 209 et 238) devant être utilisés à Summit a été testée entre 990 à 580 mbar.



Figure II.1. Caisson hypobare utilisé au Centre de Recherche du Service de Santé des Armées (CRSSA, La Tronche, France) pour la calibration des analyseurs 2537A aux basses pressions.

Le caisson hypobare se stabilise à une pression voulue en quelques minutes avec une précision de ± 6 mbar. Toutes les lignes de prélèvement et d'évacuation d'air des analyseurs de mercure ont été introduites dans la chambre basse-pression, les instruments eux-mêmes restant en dehors du caisson. Un même protocole a été répété à 990, 900, 800, 700, 675, 600 et 580 mbar. La pression est stabilisée dans le caisson. On réalise alors une calibration interne, puis une série d'injections externes de quantité connue de Hg° en utilisant l'unité de calibration Tekran 2505. A la pression atmosphérique, l'accord entre calibration interne et injection externe est bon, mais on constate en diminuant la pression l'apparition d'une déviation. La figure II.2 reporte en exemple ces résultats pour le Tekran 2537A SN238.

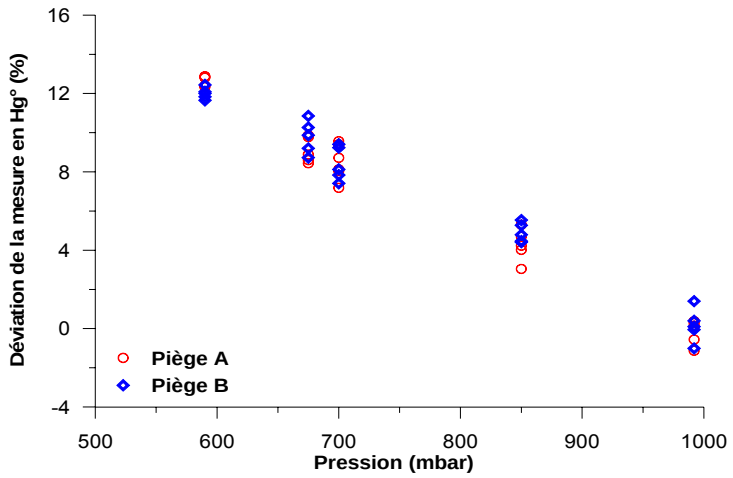


Figure II. 2. Réponse de l'analyseur Tekran 2537A (SN 238) à des séries d'injections externes de Hg° de 125 pg entre 850 et 580 mbar. Déviation par rapport à la concentration moyenne obtenue à 990 mbar.

La figure II.2 fait apparaitre une décroissance linéaire avec la pression de la réponse du Tekran 2537A SN 238. A une pression atmosphérique de 675 mbar, on surestime les concentrations en Hg° de ~9,4 %. Cette déviation, qui ne peut être évaluée théoriquement, reste limitée mais dépend de chaque instrument. Des mesures similaires pour le Tekran 2537A SN209 montrent une surestimation de ~6,2 % à 675 mbar. Pour chaque appareil, l'intégralité des mesures réalisées à Summit qui seront discutées dans ce manuscrit a été corrigée en utilisant ces facteurs. Ce résultat obtenu en laboratoire est cohérent avec des séries de mesures d'inter-comparaison réalisées à Summit en juin 2006. L'accord entre des séries de mesures atmosphériques réalisées en parallèle sur une ligne commune par les deux analyseurs 2537A s'est vu amélioré par les corrections déterminées en laboratoire.

Ces résultats sont nouveaux et aucune étude équivalente n'a été publiée à notre connaissance. Ebinghaus et Slemr (2002), désirant mesurer Hg° lors de vols aériens, ont mis en évidence en laboratoire une sous-estimation des concentrations de 0,1%/mbar entre

1000 et 500 mbar pour un analyseur 2537A calibré à 1000 mbar (c'est-à-dire au sol, avant et après les vols). Ainsi, une mesure réalisée à 675 mbar est sous-estimée de ~34%. Cette étude ne correspond pas à notre utilisation des Tekran 2537A à Summit, où il a été nécessaire de réaliser quotidiennement des calibrations afin de compenser les dérives éventuelles de l'électronique de détection. L'effet reporté par Ebinghaus et Slemr (2000) semble avoir été compensé dans notre cas par les calibrations réalisées à 675 mbar. En effet, la quantification des concentrations en Hg° pendant l'analyse d'un échantillon d'air ou lors de calibrations internes est soumise à une même source d'erreur : un temps de résidence de l'échantillon dans la cellule de détection trop court. Cette cellule est directement reliée à l'atmosphère où est évacué l'air analysé après la mesure : de faibles pressions atmosphériques diminuent le temps de résidence de l'air dans la cellule, et faussent la quantification des concentrations en Hg°.

Alors qu'habituellement le Tekran 2537A est utilisé à un débit de prélèvement de 1,5 $l.min^{-1}$, nous l'avons ajusté à 1 $l.min^{-1}$ pour son fonctionnement à Summit. En effet, le débit en entrée de l'instrument est contrôlé par un débitmètre massique. Pour assurer un débit volumique constant lorsque la pression diminue, la pompe interne de l'appareil doit tourner plus vite, or assurer un débit de 1,5 $l.min^{-1}$ à 675 mbar est trop exigeant pour la pompe interne. Ajuster le débit de prélèvement à 1 $l.min^{-1}$ est également plus adapté à l'échantillonnage de l'air interstitiel de la neige, comme nous le détaillerons dans le § II.2.1.2.

II.2. CARACTERISATION DU MANTEAU NEIGEUX DE SURFACE

II.2.1. Mesure de Hg° dans l'air interstitiel de la neige

II.2.1.1. Présentation des sondes GAMAS

Afin de caractériser les processus chimiques dans les manteaux neigeux et les échanges gazeux à l'interface air/neige, de nombreux dispositifs pour pomper l'air interstitiel de la neige ont été développés. Citons par exemple les applications dédiées à l'ozone (e.g. Peterson et Honrath, 2001; Albert *et al.*, 2002; Helmig *et al.*, 2007), au peroxyde d'hydrogène (e.g. Hutterli *et al.*, 2004), aux oxydes d'azote (e.g. Honrath *et al.*, 2002), au formaldéhyde (e.g. Hutterli *et al.*, 1999), aux alcènes (e.g. Swanson *et al.*, 2002) ou encore aux hydrocarbures halogénés (e.g. Swanson *et al.*, 2007). Les premières mesures de Hg° dans l'air interstitiel ont été réalisées à Station Nord, Groenland, en utilisant des sondes GAMAS (Gaseous Mercury in Interstitial Air of Snow) placées dans le manteaux neigeux et connectées à un analyseur de mercure élémentaire gazeux (Ferrari *et al.*, 2004a). Une description détaillée de ces sondes est donnée par Dommergue *et al.* (2003a). Nous les

avons utilisées pour suivre en temps réel l'évolution des concentrations en Hg° dans l'air de la neige à Summit, entre 40 et 330 cm de profondeur pendant l'été 2005 et le printemps 2006. Brièvement, le GAMAS est constitué de plusieurs tubes en fibres de verre (diamètre 16 mm) assemblés, et présente à une de ses extrémités une tête en téflon percée de deux orifices permettant le passage d'air. Cette tête téflon est connectée dans le tube à une ligne d'échantillonnage (également téflon, de diamètre 1/4'') qui ressort à l'autre extrémité du GAMAS. Dans les têtes téflon sont placées des capteurs PT100 (Honeywell Control System) qui mesurent la température de la neige avec une précision de ± 0,5 °C. Plusieurs sondes insérées dans le manteau neigeux à différentes profondeurs, permettent d'obtenir simultanément à chacune de ces profondeurs un suivi continu de la température et des concentrations en Hg° dans l'air de la neige. En effet, les différentes sondes sont connectées à un analyseur de mercure élémentaire gazeux type Tekran 2537A par l'intermédiaire d'un dispositif automatisé de vannes, qui permet d'échantillonner successivement chacune des sondes lorsqu'il est synchronisé avec le pas de mesure de l'analyseur (cf. figure II.3). Nous avons choisi des vannes téflon pour réaliser un système non contaminant.

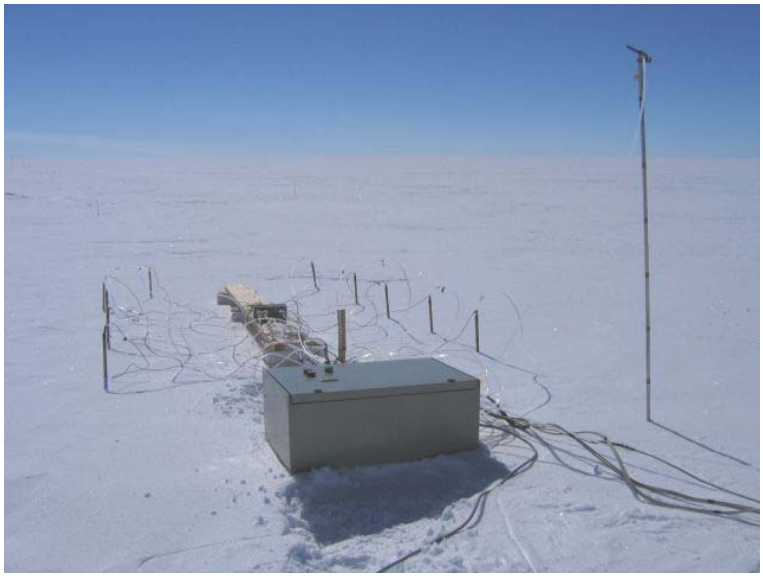


Figure II.3. Echantillonnage de Hg° dans l'air interstitiel de la neige à Summit, juillet 2005. Au premier plan se trouve le boitier chauffant protégeant les vannes téflon. En arrière-plan, on distingue les différentes sondes GAMAS qui sortent de la neige. A droite, la ligne de prélèvement atmosphérique est située 1,5 mètres au dessus de la surface de la neige.

II.2.1.2. Potentialités et limites de la méthode

Les sondes GAMAS ont été utilisées lors de plusieurs campagnes de mesures au Groenland (Ferrari *et al.*, 2004a), au Québec (Dommergue *et al.*, 2003), au Svalbard (Ferrari *et al.*, 2005) ou encore dans les Alpes (Faïn *et al.*, 2007), et ont permis pour la première fois de

mettre en évidence l'existence de production et destruction de Hg° dans l'air de différents manteaux neigeux. Le pompage d'air interstitiel est un outil indispensable pour étudier les processus chimiques au sein des manteaux neigeux, il connait cependant ses limites. Il peut ainsi être biaisé par la ventilation naturelle de l'air de la neige. Albert et Shultz (2002) se sont intéressés aux mécanismes impliqués dans le transport des gaz dans le manteau superficiel à Summit. Ils rapportent qu'à 15 cm de profondeur et pour des vents inferieurs à 3 $m.s^{-1}$, la diffusion est le mécanisme prépondérant, mais que pour des vents supérieurs à 9 $m.s^{-1}$, c'est l'advection qui domine. Cette advection, bien entendu plus marquée à faible profondeur, mélange en permanence l'air interstitiel avec de l'air atmosphérique : en échantillonnant l'air interstitiel avec une sonde de type GAMAS, on sous-estime ou surestime les concentrations réelles, suivant si les niveaux sont supérieurs ou inférieurs aux niveaux atmosphériques.

Le second artefact de la méthode est la ventilation forcée due au pompage lui-même. Il se minimise en diminuant débit et durée de prélèvement. Ainsi, à Summit, de sept à dix profondeurs dans le manteau neigeux (plus une mesure atmosphérique) ont été échantillonnées de façon cyclique à 1 $l.min^{-1}$. A chaque profondeur, le prélèvement a été fixé à dix minutes, ce qui correspond à un dupliqua, c'est-à-dire à deux mesures de cinq minutes sur le Tekran 2537A. Dix litres d'air étaient donc pompés dans le manteau neigeux toutes les 80/110 minutes à une profondeur donnée. L'incertitude est forte quant à l'origine de l'air échantillonné. Elle dépend de la structure physique de la neige : une sonde placée dans une couche de givre de profondeur de forte perméabilité prélèvera facilement l'air présent dans cette couche. En revanche, l'air pompé par une sonde dans une couche de faible perméabilité proviendra souvent de couches supérieures via le canal réalisé en plantant la sonde dans la neige. Enfin, cette méthode est trop biaisée lorsqu'elle est utilisée à des profondeurs de 10 ou 20 cm, où l'on dilue un peu d'air interstitiel dans beaucoup d'air atmosphérique.

La modélisation 3D du transport des gaz permet de mieux quantifier l'impact potentiel de ces mécanismes de ventilation forcée. Cette approche a été proposée pour les manteaux neigeux d'Alert (Albert *et al.*, 2002) et de Summit (Albert et Shultz, 2002), et nous l'avons utilisée pour estimer l'influence de cet artefact sur nos mesures de Hg° à Summit entre la surface et 160 centimètres de profondeur. Ces résultats seront présentés dans le chapitre III.

II.2.2. Mesure des espèces mercurielles dans un manteau neigeux

Il existe différentes techniques efficaces pour l'analyse et la détermination des concentrations en mercure réactif, total et organique dans les échantillons de neige. Elles ont été décrites auparavant dans de nombreux articles et thèses, et nous nous contenterons ici de présenter l'une d'entre elle, la spectrométrie de masse SFMS, qui a permis l'analyse en

mercure total d'échantillons prélevés à Summit en juillet 2005 (cf. chapitre III). Les concentrations dans les échantillons de neige étant très faibles, il faut éviter toute source de contamination, ce qui impose de suivre un protocole rigoureux aussi bien lors de la préparation des flacons que pendant l'échantillonnage lui-même.

II.2.2.1. Collecte des échantillons de neige

L'analyse de traces de mercure nécessitant l'utilisation de matériel ultra propre, un protocole rigoureux de lavage et de préparation des flacons d'échantillonnage doit être suivi. Après un dégraissage à l'eau savonneuse suivi d'un rinçage à l'eau du robinet, les flacons sont placés quatre jours environ dans un premier bain d'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, les flacons sont placés dans un second bain acidifié à 1% contenant de l'acide chlorhydrique commercial de très haute qualité (HCl 30%, qualité Normatom ultra-pure, VWR) pendant 48 heures. Ils sont ensuite de nouveau rincés à l'eau ultra-pure, et laissés sous hotte à flux laminaire remplis d'une solution contenant 0,5% en volume de BrCl pendant au moins deux jours. Cette solution est finalement neutralisée à l'hydroxylamine (0,5% en volume) puis l'intérieur des flacons est rincé à l'eau ultra-pure. Les flacons sont conservés fermés une fois remplis d'une solution acidifiée au HCl (0,5% en volume) jusqu'à l'échantillonnage. Cette procédure qui permet de décontaminer une série de flacons en une semaine, a été testée et validée au laboratoire (Gauchard, 2005). Toutes les opérations de nettoyage sont effectuées en salle blanche de classe 10 000.

Des flacons téflon de 60 ml ont été utilisés à Summit pour collecter la neige dans un puit de deux mètres de profondeur. Ces prélèvements ont été réalisés en combinaison non-émissive sur une surface préalablement nettoyée par une pelle téflon (ayant été nettoyée suivant le même protocole que les flacons). Les échantillons ont été immédiatement placés à l'obscurité après échantillonnage, et conservés à -20°C jusqu'à l'analyse.

II.2.2.2. Analyse par spectrométrie de masse

L'analyse du contenu des échantillons de neige en mercure total a été réalisée au Département de Sciences Environnementales de l'université Ca'Foscari de Venise par ICP-SFMS (Inductively Coupled Plasma Sector Field Mass Spectrometry). Une description détaillée de cet instrument (Finnigan MAT Instrument, Bremen, Germany) et de son utilisation pour le mercure est donnée par Planchon *et al.* (2004). Les échantillons sont fondus juste avant analyse, et immédiatement acidifiés avec une solution d'HCl à 1%. Les calibrations sont réalisées avec des standards préparés par dilutions successives d'une solution mère de Hg^{2+} à 1000 $mg.ml^{-1}$ (CPI International Santa Rosa, CA, USA), et une limite

de détection de 0,18 ng.l^{-1} est obtenue. La précision des mesures est estimée à 15% (déviation standard sur cinq réplicas).

II.3. CARACTERISATION DU NEVE PROFOND

II.3.1. Mesure de Hg° dans l'air du névé

Entre le 25 mai et le 6 juin 2006, une campagne de terrain à Summit en collaboration avec les équipes américaines de Mary Albert (CRREL, NH), de Mark Battle (Bowdoin College, ME) et Jeff Severinghaus (UCSD, CA) a permis le prélèvement et l'analyse *in situ* du mercure élémentaire gazeux à 15, 25, 30, 40, 50, 58, 63, 68, 70, 72, 74, 76, 78 et 79,5 mètres de profondeur. Le forage a été réalisé par ICDS et Mark Battle a assuré le système de pompage. Alors que l'air prélevé par les américains était mis sous pression dans des bouteilles ensuite rapatriées dans divers laboratoires pour la mesure d'espèces variées, nous avons analysé sur place Hg°. Le système de pompage était commun. A chaque profondeur, l'air était d'abord envoyé vers les bouteilles américaines, puis vers notre analyseur de mercure. Le site de forage a été choisi à 15 km de la base de Summit, dans une zone vierge de tout travail (72° 34,52' N ; 38° 27,23' W) et sous faible influence des vents en provenance de la station (cf. figure II.4). Bien qu'il n'y ait pas réellement de direction dominante des vents sur le site de Summit en été, certains secteurs sont interdits à la circulation des motoneiges afin de les préserver de toute pollution.



Figure II.4. Campement du forage de 100 mètres réalisé entre le 26 mai et le 1er juin 2006 à Summit, où l'air du névé a été échantillonné de la surface jusqu'au close-off pour, entre autres, l'analyse *in situ* de Hg°.

La carotte de glace obtenue suite au forage du printemps 2006 devait permettre à l'équipe du CRREL de réaliser un ensemble de mesures des propriétés physiques du névé. Cette carotte a été endommagée lors de son transport retour vers les Etats-Unis, si bien qu'une seconde campagne, similaire à celle de 2006, a été organisée en 2007. Nous n'y avons pas participé, mais nous y ferons parfois référence, puisque certaines données utilisées dans ce travail (mesures CO_2 par exemple) proviennent de cette seconde opération de terrain.

II.3.1.1. Dispositif de pompage

L'air présent dans le névé est pompé à l'aide d'un dispositif dont la première description a été publiée par Schwander *et al.* (1993). Un trou est foré par un carottier électromécanique 12 pouces (ICDS, WI, EU) jusqu'à la profondeur à laquelle on désire échantillonner l'air. La longueur des passes varie entre 90 et 110 cm, et la carotte est conservée pour des analyses physiques. Apres avoir remonté le carottier à la surface, un manchon en caoutchouc naturel de cinq mètres est descendu dans le trou (cf. figure II.5).

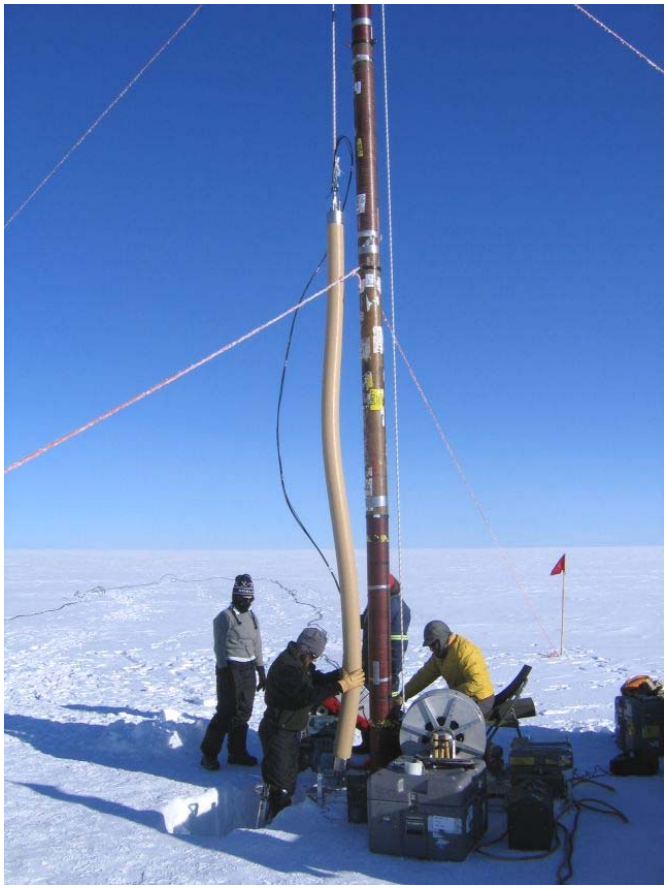


Figure II.5. Descente du manchon en caoutchouc dans le trou de forage pour le prélèvement d'air du névé à Summit, mai 2006.

Aux deux extrémités du manchon sont montées des têtes en aluminium. La tête supérieure permet la connexion d'un câble de treuillage, d'une ligne de diamètre ½'' utilisée pour le gonflage du manchon et enfin de deux lignes de diamètre ¼'', l'une pour le prélèvement et l'autre pour la purge. Toutes les lignes utilisées sont en Dekabon (polyéthylène renforcé par une structure aluminium externe). Les connections sont réalisées grâce à des raccords de type Swadgelok. Un système de connecteurs directement installé sur la tête en aluminium permet de faire traverser le manchon par les lignes de prélèvement et de purge qui viennent alors déboucher au niveau de la tête inférieure. Sur la tête inférieure sont fixés deux disques en aluminium qui délimitent deux espaces sous le manchon (cf. figure II.6). La ligne de purge vient déboucher dans l'espace supérieur et la ligne de prélèvement dans l'espace le plus bas (cf. figure II.7 pour une représentation schématique de ce dispositif).



Figure II.6. Tête inférieure du manchon utilisée en mai 2006 pour le pompage d'air à Summit, Groenland.

Le manchon est gonflé avec de l'air sous-jacent sous une pression de trois bars jusqu'à venir s'appuyer parfaitement sur les parois du trou de forage. Il isole ainsi de l'atmosphère un espace situé autour de sa tête aluminium inférieure au fond du trou. Le pompage d'air peut alors commencer. Cependant, en descendant le manchon dans le trou, on introduit de l'air de surface dans le névé. Il faut donc avant de collecter un échantillon purger cet air contaminé. On commence donc par pomper à 20 $l.min^{-1}$ par la ligne de purge, et l'air extrait est analysé pour sa concentration en CO_2 par un LICOR 6262 avant d'être rejeté. Les concentrations en CO_2 dans l'atmosphère ayant constamment augmenté depuis plus de cent ans, on retrouve en profondeur dans le névé un air ancien qui présente des niveaux en CO_2 inférieurs aux niveaux de surface. En pompant à 20 $l.min^{-1}$, on remplace progressivement l'air pollué (concentré en CO_2 car issu de la surface) par de l'air provenant du volume poreux

environnant (moins concentré en CO_2). Au terme de cette phase de purge, les mesures de CO_2 se stabilisent, caractérisant la concentration de l'air interstitiel provenant du névé avoisinant le fond du trou de forage. L'échantillonnage peut alors commencer par la ligne de prélèvement. Pendant que l'air est pompé pour la collecte d'échantillons, le pompage se poursuit par la ligne de purge. On élimine ainsi l'air de surface qui pourrait potentiellement arriver au fond du trou par fuite le long du manchon, ou simplement l'air qui a été en contact avec le manchon.

L'échantillonnage est réalisé en deux temps : l'air est d'abord pompé pendant ~1 heure et mis sous pression dans une série de bouteilles pour l'analyse de différents gaz aux États-Unis. Deux vannes inox Swadgelok fixées en extrémité de la ligne de prélèvement Dekabon permettent ensuite de basculer du système de collecte américain au dispositif de mesure pour le mercure élémentaire gazeux. Ce dispositif est décrit en détail dans le paragraphe suivant. Une fois l'ensemble des échantillons collectés, le manchon est dégonflé, puis remonté à la surface. Le forage est alors poursuivi plus profondément et le manchon est ensuite réintroduit puis regonflé pour un nouveau cycle de prélèvement. L'opération s'arrête lorsqu'il devient impossible d'extraire davantage d'air du névé. La fermeture des pores est alors complète.

II.3.1.2. Couplage à un analyseur Tekran 2537A

L'analyse du mercure élémentaire gazeux dans l'air du névé à Summit a été réalisée directement sur le terrain en couplant un analyseur Tekran 2537A au dispositif de pompage décrit précédemment. La perte de charge due à la longueur de la ligne de prélèvement (~120 mètres), et la résistance au pompage dans les couches les plus profondes du névé (due à la faible quantité d'air disponible) ont imposé d'utiliser une pompe externe entre la ligne de prélèvement et le Tekran 2537A. En effet, la pompe interne du 2537A n'était pas suffisamment puissante. Les pompes à membranes utilisées par les américains (pompes Métal Bellows MB158 et KNF Neuberger N05) ont été testées en laboratoire à Grenoble et se sont révélées fortement polluantes en Hg° (contamination constante de ~40 $ng.m^{-3}$). C'est donc une pompe téflon (Vacuubrand MZ2C) qui a servi pour pomper l'air du névé pour l'échantillonnage du mercure élémentaire gazeux. La figure II.7 représente schématiquement ce dispositif.

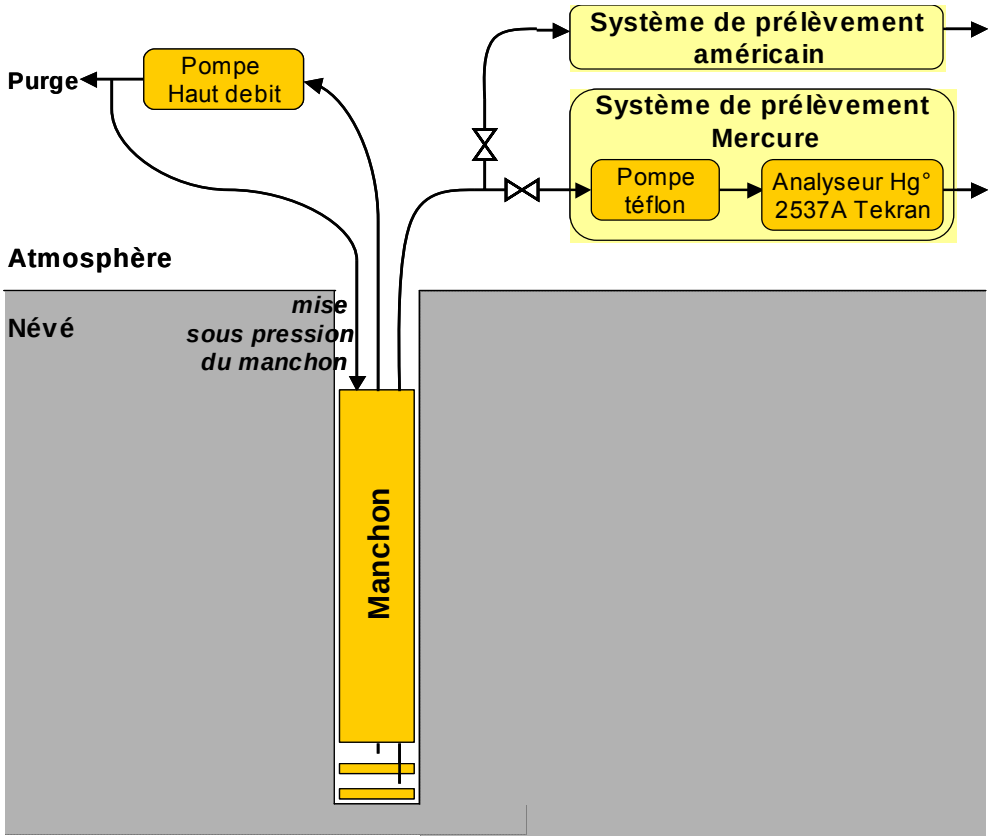


Figure II.7. Représentation schématique de l'instrumentation dédiée à l'analyse de Hg° dans l'air du névé en mai 2006 à Summit, Groenland.

En laboratoire avant le départ sur le terrain, puis à Summit même, l'ensemble des éléments de la chaîne de prélèvement pour Hg° (pompe téflon, lignes Dekabon, vannes inox…) ont été testés pour vérifier qu'ils n'introduisaient aucune contamination dans le système de mesure. Sur le terrain, la méthodologie adoptée pour l'échantillonnage a été la suivante à chaque profondeur de prélèvement d'air du névé:

- Evacuation du névé de toute contamination d'air moderne

On purge plusieurs centaines de litres d'air que l'on rejette tout en contrôlant les concentrations en CO_2 pour évacuer l'air moderne qui a pu être introduit dans le névé par le trou de forage, notamment lors de la descente du manchon par effet de piston (cf. description de la procédure de pompage donnée dans le § II.3.1.1).

- Propreté des lignes

Avant chaque série d'analyse de mercure élémentaire gazeux à une profondeur donnée, l'air du névé est pompé pendant une heure à 4 $l.min^{-1}$ pour les prélèvements américains : ce transport d'air du névé dans la ligne de prélèvement est une garantie supplémentaire de la propreté du système.

- Contamination éventuelle de la pompe téflon

La pompe téflon a été vérifiée non polluante pour l'analyse de Hg° en laboratoire. Cependant, elle est testée par une série de blancs avant et après chaque prélèvement d'air du névé : une cartouche de production d'air zéro (air de concentration nulle en Hg°) est connectée au 2537A via la pompe.

- Influence de la pompe sur la mesure

L'ajout de la pompe en amont du Tekran 2537A ne devrait pas avoir d'influence sur la mesure, puisqu'un débitmètre massique régule l'entrée de l'air dans l'analyseur. Seules les variations de pression en sortie du 2537A devraient être susceptibles d'influencer la mesure (comme nous l'avons décrit dans le § II.1.2). Cependant, l'expérience montre qu'il est intéressant de le vérifier quantitativement. Ainsi, avant et après chaque prélèvement d'air du névé, le 2537A analyse pendant trente minutes l'air atmosphérique directement, puis pendant trente minutes l'air atmosphérique par l'intermédiaire de la pompe. On contrôle si un biais apparait.

- Reproductibilité de la mesure

A chaque profondeur on réalise une série de 6 à 8 mesures. On caractérise chaque concentration dans le névé par une moyenne et un écart type.

Au final, on associe une incertitude quadratique totale à chaque mesure de Hg° dans le névé, qui prend en compte l'incertitude instrumentale de l'analyseur Tekran 2537A, la dispersion des réplicas et un éventuel effet de la pompe.

II.3.2. Modélisation de la diffusion des gaz dans le névé

Afin de déconvoluer le signal enregistré et mesuré dans le névé polaire pour un gaz donné, on peut reproduire selon un modèle physique le parcours de ce gaz depuis l'atmosphère jusqu'au fond du névé. Nous avons ainsi utilisé pour l'étude du mercure élémentaire gazeux le modèle de transport développé au sein du LGGE par Laurent Arnaud (1997). Ce modèle prend en compte à la fois la structure du névé et les propriétés physiques du gaz considéré.

II.3.2.1. Hypothèses sur la structure du névé

La modélisation du transport des gaz dans le névé a pu être simplifiée par L. Arnaud (1997) en faisant certaines hypothèses sur la structure du névé :

- Le névé est supposé isotherme et l'accumulation constante au cours de la période étudiée. On considère les conditions climatiques stables et les gradients de température limités à la couche de mélange dans les premiers mètres du névé. Le reste du névé est considéré à la température mesurée à dix mètres de profondeur.

- La structure physique du névé est supposée stationnaire sur l'échelle de temps modélisée.
- Les chocs des molécules de gaz contre les parois des pores sont supposés négligeables par rapport aux chocs entre les molécules. L'air diffusif dans le névé, c'est-à-dire l'air non contenu dans les pores fermés et soumis à un transport par diffusion, n'est alors pas directement entraîné lors de l'enfoncement des couches du névé.
- Le névé est considéré comme unidimensionnel.

II.3.2.2. Transport des gaz dans le névé

Les mesures de gaz traces sont des rapports de mélange (nombre de moles du gaz considéré sur nombre total de moles d'air). Il faut donc décrire la conservation du gaz étudié dans le névé, mais également celle de l'air. La figure II.8 présente les processus physiques pris en compte par le modèle de diffusion pour le transport de l'air d'une part, pour le transport du gaz auquel on s'intéresse d'autre part.

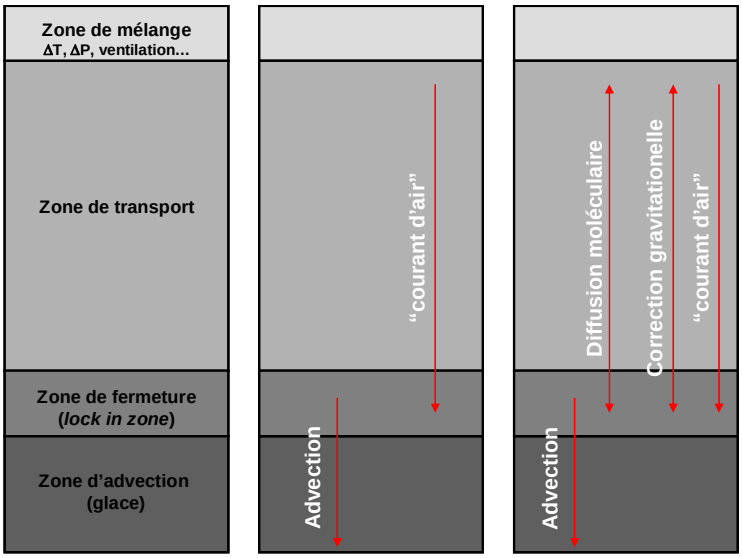


Figure II.8. Vue schématique du névé polaire (gauche) et processus physiques pris en compte dans la modélisation physique du transport de l'air (centre) et des gaz traces (droite).

L'air est décrit par un flux de transport et un terme de piégeage, la description du gaz trace exige d'introduire deux flux supplémentaires : un flux diffusionnel et un flux gravitationnel.

Le **flux de transport** (ou « courant d'air ») est lié à l'enfoncement progressif (ou advection) des couches profondes du névé du fait de l'accumulation de neige. Ces couches profondes

entraînent avec elles l'air piégé dans les pores fermés et créent ainsi une aspiration des molécules d'air de la surface vers le fond du névé, engendrant un courant d'air de vitesse w.

Le terme d'**advection** à la fermeture des pores, représente le nombre de molécules d'air ou du gaz étudié piégées dans les bulles par unité de temps et de volume du névé (en $mole.m^{-3}.s^{-1}$).

Le **flux diffusionnel** du gaz dans l'air est lié au gradient de concentration éventuel existant au sein du névé.

Le **flux gravitationnel** est lié à la différence de poids moléculaire entre le gaz trace et l'air, entraînant un enrichissement (appauvrissement) du fond du névé en molécules plus lourdes (légères) que l'air.

II.3.2.3. Equations de conservation

Les équations de conservation doivent être considérées aussi bien dans les pores ouverts que dans les pores fermés du névé pour le gaz trace et pour l'air. Elles sont décrites par unité de volume du matériau dans un système de coordonnées fixes (eulériennes) en considérant uniquement la dimension verticale z (pas de flux horizontaux). Rommelaere *et al.* (1997) et Arnaud (1997) décrivent en détails ces équations de conservation, nous les rappelons ici brièvement.

Dans les pores ouverts, les variations de la quantité d'air ou de gaz trace sont décrites par la même relation :

$$\frac{\partial q}{\partial t} = -\frac{\partial J}{\partial z} - P \quad \text{(II.1)}$$

avec :

q le nombre de moles d'air ou de gaz trace présentes dans les pores ouverts par unité de volume du névé ($mole.m^{-3}$).

t le temps (en s).

J le flux vertical dirigé vers le bas des molécules d'air ou du gaz étudié ($mole.m^{-2}.s^{-1}$).

z la profondeur dans le névé (m).

P le terme de piégeage responsable de l'advection de l'air ou du gaz étudié à la fermeture des pores (en $mole.m^{-3}.s^{-1}$).

Le terme J diffère selon que l'on considère la conservation de l'air ou celle du gaz trace étudié. En effet, le flux d'air J_{air} se limite au flux de transport, qui se crée pour compenser le piégeage de l'air dans les bulles au niveau de la zone de fermeture. Le flux du gaz trace J_{gaz} présente les trois composantes décrites dans la section précédente, et s'écrit :

$$J_{gaz} = wq_{gaz} - fD_{eff}\left(\frac{\partial c_{gas}}{\partial z} - \frac{Mgc_{gas}}{RT}\right) \quad \text{(II.2)}$$

avec :

f la porosité ouverte (sans dimension). La porosité ouverte définit la proportion volumique de pores ouverts (encore connectés à la surface) dans le névé.

$\mathbf{q_{gaz}}$ et $\mathbf{c_{gaz}}$, respectivement la quantité et la concentration en gaz trace des pores ouverts ($mol.m^{-3}$) . $\mathbf{c_{gaz}}$ s'obtient divisant $\mathbf{q_{gaz}}$ par la porosité ouverte **f**.

w la vitesse du courant d'air lié à l'advection des couches profondes du névé ($m.s^{-1}$).

$\mathbf{D_{eff}}$ le coefficient de diffusion moléculaire effectif du gaz dans l'air (en $m^2.s^{-1}$).

M la masse molaire du gaz considéré (en $kg.mol^{-1}$).

R la constante des gaz parfaits (8,314 $kg.m^2.s^{-2}.mole^{-1}.K^{-1}$).

g l'accélération de la pesanteur (9,81 $m.s^{-2}$).

T la température moyenne annuelle de surface du site étudié (K), supposée représentative de l'ensemble du névé.

Le premier terme correspond au flux de transport, le second au flux diffusionnel et le troisième au flux gravitationnel.

Dans les pores fermés, une unique relation permet également de décrire les variations de la quantité d'air ou de gaz trace:

$$\frac{\partial q^b}{\partial t} + \frac{\partial (vq^b)}{\partial z} = P \quad \text{(II.3)}$$

avec :

v la vitesse d'enfoncement des couches ($m.s^{-1}$) .

$\mathbf{q^b}$ le nombre de moles d'air ou de gaz trace présent dans les pores ouverts par unité de volume du névé ($mole.m^{-3}$).

P le terme de piégeage défini précédemment.

II.3.2.4. Paramétrisation du modèle

La paramétrisation du modèle de diffusion demande de caractériser le gaz auquel on s'intéresse, et le névé au site étudié.

Le gaz trace est caractérisé par les paramètres suivants :

- Sa masse molaire.
- Un scénario d'évolution de sa concentration dans l'atmosphère pendant la période de temps considérée.

- Sa diffusivité dans l'air $D_{(T,P)}^{Surface}$ à pression et température moyennes de surface du site étudié. La relation (II.4) permet de déterminer ce paramètre à partir de sa valeur à pression et température standards :

$$D_{(T,P)}^{Surface} = D_{T_0,P_0} \times {P_0}/{P} \times \left({T}/{T_0} \right)^{1.85} \quad \text{(II.4)}$$

Le névé est décrit par deux paramètres climatiques :

- La température moyenne annuelle à 10 mètres de profondeur (supposée constante dans tout le névé.
- L'accumulation en surface (en cm d'eau équivalent).

Il faut également imposer l'étendue de la zone de mélange dans la partie haute du névé, activée par des gradients de température (variations saisonnières) et de pression (variations de pression atmosphérique, turbulences du vent en surface, relief irrégulier (Colbeck, 1989).

et par trois profils :

- Un profil de **densité**, souvent déterminé directement sur le site de prélèvement lors du forage. Il peut aussi être obtenu par des modèles de densification (e.g. Herron et Langway, 1980; Barnola *et al.*, 1991; Arnaud *et al.*, 2000).
- Un profil de **porosité fermée**. Il est généralement déterminé expérimentalement sur les échantillons issus du carottage. Goujon *et al.* (2003) propose également pour reconstruire ce profil la relation (II.5), calée sur les mesures d'échantillons de trois sites (Vostok, GRIP et DE08).

$$P_{Fermée} = 0{,}37 \times P_{Totale} \left(\frac{P_{Totale}}{P_{close-off}} \right)^{-7.6} \quad \text{(II.5)}$$

où P_{Totale} désigne la porosité totale, c'est-à-dire la fraction de volume occupée par l'air, et $P_{close-off}$ la porosité totale au close-off. La porosité totale s'obtient aisément à partir de la densité du névé considéré $\rho(z)$ et de la densité de la glace pure ρ_{GP} :

$$P_{Totale} = 1 - \frac{\rho(z)}{\rho_{GP}} \quad \text{(II.6)}$$

- Un profil de **tortuosité** $\gamma(z)$, qui représente l'influence de la structure physique du névé sur la diffusion des gaz. La tortuosité permet de définir à toute profondeur du névé la diffusivité effective de n'importe quel gaz dans l'air du névé, si celui-ci n'interagit pas avec la glace, à partir de la relation :

$$D_{eff}(z) = \gamma(z) \times D_{(T,P)}^{Surface} \quad \text{(II.7)}$$

où $D_{(T,P)}^{Surface}$ est la diffusivité du gaz défini préalablement avec (II.4).

Le profil de tortuosité est probablement la partie la plus délicate à paramétrer. Deux méthodes peuvent être utilisées pour déterminer $\gamma(z)$. La première consiste à appliquer les lois de diffusion en milieu poreux (première loi de Fick, équation de Van Deemter *et al.* (1956)) à l'élution du gaz poussé par le gaz vecteur N_2 à travers un échantillon de névé de porosité connue (Fabre *et al.*, 2000). L'on obtient dès lors directement le coefficient de diffusion effectif D_{eff} du gaz étudié pour chaque échantillon de porosité différente, ce qui permet d'interpoler un profil de diffusivité pour l'ensemble du névé (Schwander *et al.*, 1988; Fabre *et al.*, 2000). La seconde méthode est une approche modélisatrice qui s'appuie sur une espèce dont on possède à la fois un profil de concentration dans le névé et un historique connu dans l'atmosphère. Peu de gaz satisfont à ces deux critères et l'on utilise le plus souvent le CO_2, le CH_4 ou encore le SF_6. En introduisant leurs historiques de concentrations atmosphériques dans le modèle direct de diffusion des gaz dans le névé, il est alors possible de tester des profils de diffusivité hypothétiques en comparant les résultats du modèle avec les profils de concentration déjà mesurés dans le névé. L'approche peut se faire directement par méthode essai-erreur (Trudinger *et al.*, 1997) ou par méthode inverse (Rommelaere *et al.*, 1997). Une fois le profil de diffusivité déterminé pour l'espèce de référence (CO_2, CH_4 ou SF_6), on en retire la composante de diffusion $D_{(T,P)}^{Surface}$ liée à l'espèce pour n'en garder que la tortuosité $\gamma(z)$ liée au site lui-même. Il suffit ensuite de multiplier $\gamma(z)$ par la diffusivité moléculaire $D_{(T,P)}^{Surface}$ de l'espèce voulue pour obtenir le profil de diffusivité effective lui correspondant.

Fabre *et al.* (2000) ont reporté pour plusieurs sites, caractérisés par des conditions climatiques différentes, les évolutions de tortuosité en fonction de la porosité ouverte dans le névé déterminée par les deux méthodes décrites précédemment. La première méthode (expérimentale) conduit à une même relation linéaire entre $\gamma(z)$ et la porosité ouverte quel que soit le site étudié. La seconde méthode (modélisatrice) ne fait plus apparaître cette linéarité : elle met en évidence que la diffusivité effective d'un gaz dans le névé est sensible à l'évolution de paramètres physiques (la densité par exemple) sur des échelles d'espace qui dépassent les dimensions des échantillons de carotte qui peuvent être analysés en laboratoire. Ces évolutions existent en trois dimensions, et sont implicitement inclues dans le modèle. Les mesures de laboratoire n'intègrent la diffusion que selon une seule dimension. La figure II.9 présente les deux approches pour des sites arctiques et antarctiques.

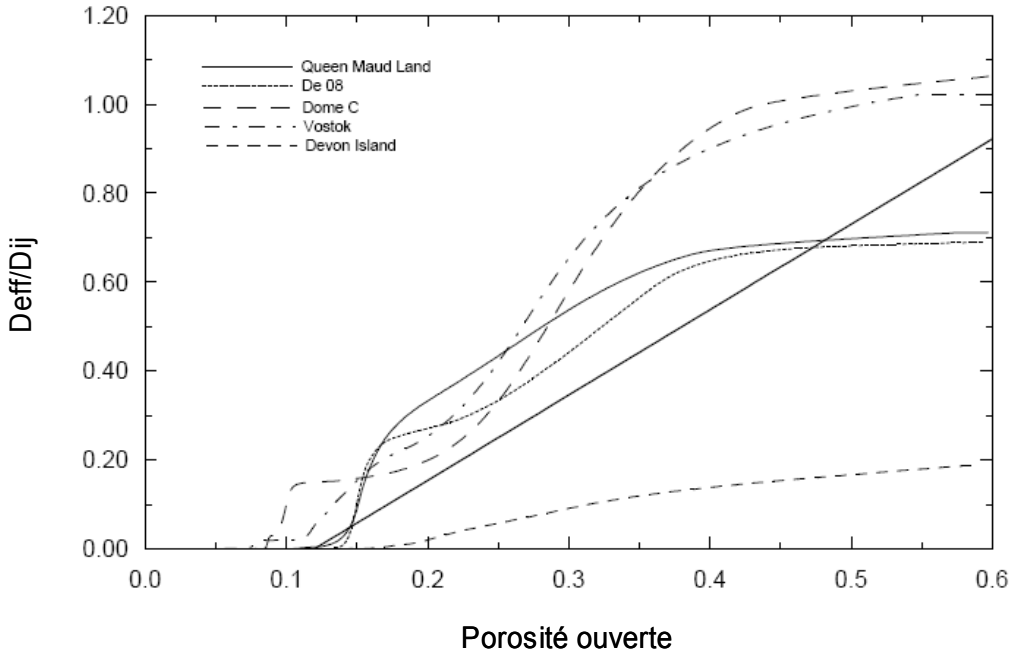


Figure II.9. Evolution de la tortuosité dans le névé modélisée selon l'inversion de profils de gaz connus dans l'atmosphère en fonction de la porosité ouverte. La droite correspond aux mesures obtenues sur échantillons (Fabre *et al.*, 2000).

Nous avons choisi l'approche modélisatrice pour reconstruire le profil de tortuosité à Summit, en s'appuyant d'une part sur l'évolution connue du CO_2 atmosphérique, et d'autre part sur les mesures de CO_2 réalisées dans le névé.

Lorsque le névé est parfaitement paramétré, tout particulièrement lorsque son profil de tortuosité est connu, le modèle de diffusion peut être utilisé pour faire progresser virtuellement année par année au sein du névé un scénario d'évolution de la concentration atmosphérique du gaz considéré.

II.3.3. Reconstruction d'un signal atmosphérique

II.3.3.1. Détermination de la fonction de transfert

Le modèle de transport des gaz dans le névé est linéaire par rapport aux concentrations atmosphériques. Si par exemple on multiplie par deux toutes les concentrations atmosphériques en Hg° sur les derniers siècles, on retrouvera dans le névé des niveaux également multipliés par deux. La fonction de transfert G(z,t) du gaz étudié sur un site donné est l'opérateur linéaire qui relie les concentrations atmosphériques aux concentrations du névé. Elle est donc indispensable à toute reconstruction de la composition passée de l'atmosphère. En pratique, elle s'obtient en calculant numériquement la réponse du névé à un Dirac en temps du gaz considéré : c'est la réponse impulsionnelle du névé.

II.3.3.2. Evaluation du scenario le plus probable

Le modèle de diffusion décrit dans le § II.3.2 est un modèle direct qui permet de faire diffuser année après année dans le névé un scénario d'évolution atmosphérique pour un gaz donné, par exemple le mercure élémentaire gazeux, et d'obtenir au final un profil des concentrations de ce gaz de la surface au close-off. Mais c'est justement ce scenario d'évolution qui est inconnu et que l'on cherche à déterminer. On utilise donc une approche de Monte Carlo, qui consiste à générer un grand nombre de scénarios atmosphériques hypothétiques, à obtenir grâce au modèle de diffusion les profils de concentration dans le névé leur correspondant, et enfin à rechercher ceux qui correspondent au mieux au profil de concentration mesuré expérimentalement dans le névé.

Le degré de correspondance entre le profil modélisé et le profil expérimentalement mesuré dans le névé est évalué par le calcul du paramètre χ^2:

$$\chi^2 = \sum_{i=1}^{n} \left(\frac{\left(Hg°_{Mesuré}\right)_i - \left(Hg°_{Modélisé}\right)_i}{\sigma_i} \right)^2 \quad \text{(II.8)}$$

La différence entre les valeurs de concentrations mesurées et modélisées, pondérées par l'incertitude expérimentale σ_i de la donnée terrain, est calculée pour chaque profondeur où l'on a mesuré la concentration en gaz dans de l'air du névé. La valeur du χ^2 est ensuite obtenue en faisant la somme de ces grandeurs portées au carré sur l'ensemble des n profondeurs étudiées. Les pondérations par les incertitudes σ_i limitent l'importance relative donnée aux points mal contraints.

Plus la valeur du χ^2 est faible, plus le profil modélisé est en accord avec les observations sur le terrain au sens des moindres carrés. Le scénario le plus probable est alors celui qui minimise le paramètre du χ^2.

II.3.3.3. Détermination de l'enveloppe des reconstructions atmosphériques acceptées

Tarantola (1987) a établi une théorie mathématique fondamentale et complète des problèmes inverses sur la bases de notions probabilistes. Sans décrire cette théorie en détail, nous mentionnerons juste que la densité de probabilité d'un scénario de Hg° atmosphérique est proportionnelle à :

$$p(x) \propto \exp\left[-\frac{\chi^2}{2} \right] \quad \text{(II.9)}$$

avec le χ^2 défini par la relation (II.8).

L'utilisation du χ^2 sous-entend deux hypothèses qui sont raisonnables dans notre cas:

- Les incertitudes σ_i liées aux différentes mesures sont indépendantes.

- Ces incertitudes σ_i suivent chacune des distributions gaussiennes.

En effet, il ne semble pas y avoir de biais commun aux mesures, et étant donné leur origine instrumentale, on les considère classiquement comme gaussiennes.

En pratique, on réalise une approche de Monte Carlo en testant de façon systématique des scénarios atmosphériques suivant une forme mathématique supposée a priori, par exemple un polynôme, avec n degrés de liberté. Ces hypothèses sont utiles, car elles permettent de réduire le nombre de degrés de liberté du problème inverse et donc le temps de calcul. A chaque scénario, on associe alors une densité de probabilité calculée suivant (II.9). On explore une grille fine définie dans un espace à n dimensions.

La dernière étape du travail de définition de l'enveloppe des scénarios acceptés consiste à construire pour chaque pas de temps (c'est-à-dire pour chaque année, par exemple entre 1900 et 2006) la distribution de probabilité des concentrations en mercure gazeux élémentaire. Ici par exemple, on a défini des classes de concentration d'amplitude 0,1 $ng.m^{-3}$ sur un intervalle de 0 et 4 $ng.m^{-3}$. A chaque classe on associe la somme des densités de probabilité de l'ensemble des scénarios qui, pour l'année considérée, présentent une concentration comprise dans la classe. Il faut enfin normaliser l'ensemble des distributions. Ces distributions permettent alors de déduire pour chaque âge les concentrations les plus probables, les concentrations moyennes et les écart-types caractérisant notre précision sur ces concentrations moyennes. On obtient finalement une enveloppe d'incertitude en considérant le scénario moyen plus ou moins un écart-type.

La figure II.10 décrit schématiquement l'approche de Monte Carlo pour la détermination de l'enveloppe des scénarios acceptés.

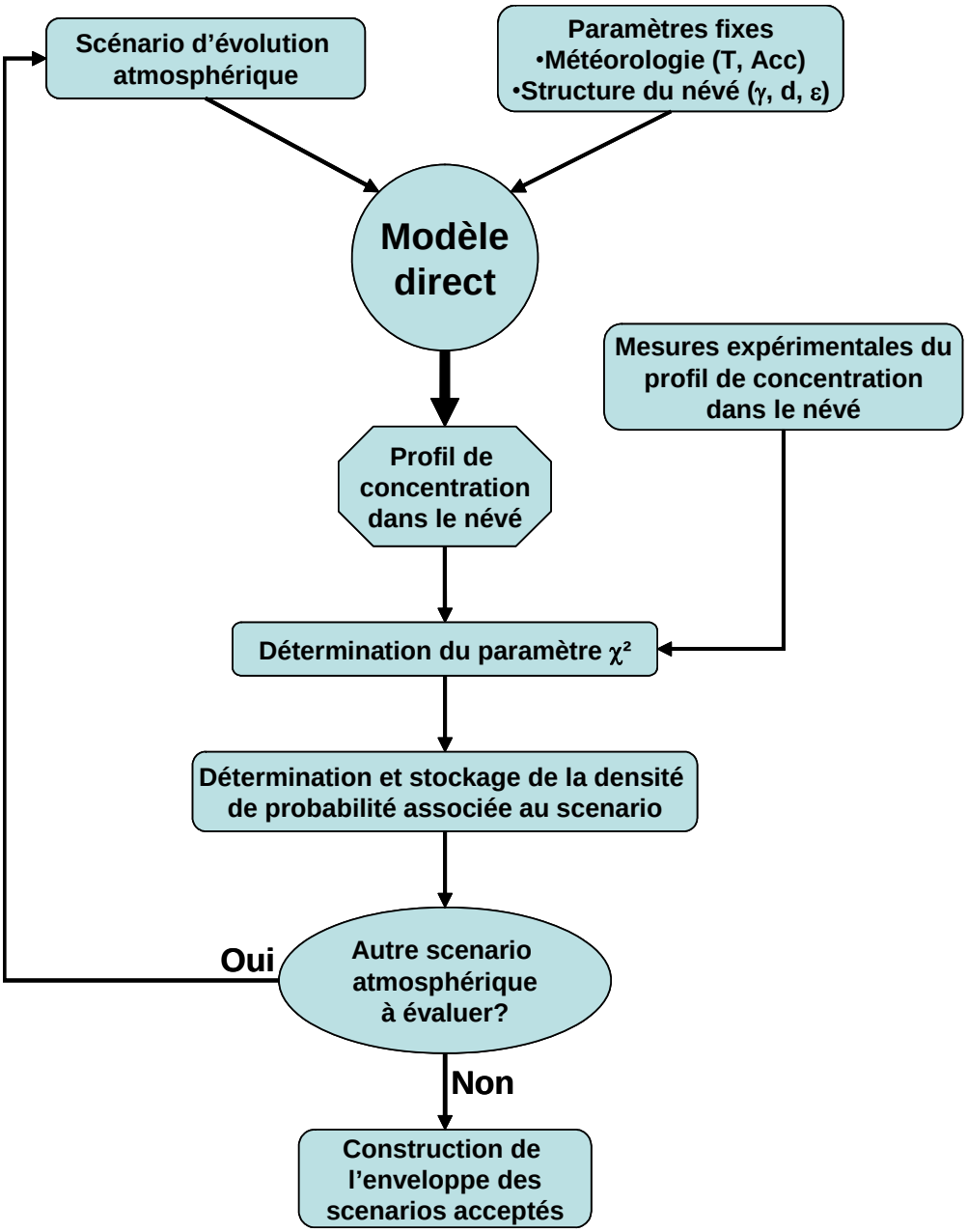


Figure II.10. Description schématique de l'utilisation du modèle de diffusion par approche de Monte Carlo pour la construction de l'enveloppe des scénarios acceptés.

II.3.3.4. Validité des scénarios atmosphériques dans le temps

L'approche de Monte Carlo permet donc de reconstruire le scénario le plus probable et l'enveloppe de scénarios acceptés. Une question essentielle se pose alors : dans quel intervalle de temps ces scénarios peuvent-ils être pris en compte, à partir de quelle année peut-on leur faire confiance ?

Les distributions en profondeur dans le névé de chaque classe d'âge du gaz étudié sont contenues dans la fonction de transfert. Elles montrent que pour des âges élevés, un

pourcentage non négligeable du gaz peut déjà être piégé dans les bulles de la glace sous le close-off, si bien que seule une faible fraction de ce gaz se trouve encore distribuée dans le névé. Les reconstructions seront donc de plus en plus incertaines à mesure que l'on considère des périodes de plus en plus anciennes. Ainsi, Bräunlich *et al.* (2001) rapportent une reconstruction sur 50 ans à Queen Maud Land (Antarctique) se limitant aux scénarios complètement contraints, et perdent une information disponible en excluant les scénarios partiellement contraints.

En théorie, les intervalles de confiance reconstruits par la méthode inverse (c'est à dire l'amplitude de l'enveloppe des scénarios acceptés) devraient augmenter pour des âges de plus en plus anciens. En pratique, cela n'est malheureusement pas le cas, à cause des hypothèses que nous avons formulées sur la forme des scénarios atmosphériques. Aballain (2002) propose une autre méthode pour évaluer année après année le degré de confiance à accorder à un scenario. Il évalue quelle proportion du gaz d'une année X est effectivement présente dans le névé au moment de l'analyse, par rapport à la quantité totale de ce gaz présente dans l'ensemble de la colonne névé et glace. Ce rapport représente le pourcentage de contrainte de cette année (ou de ce pas de temps) par les mesures effectuées dans le névé. Il devient alors possible de présenter les scénarios en leur accordant un degré de confiance quantifié. L'on passe donc du mode binaire (0 ou 1, non présentable ou sûr à 100 %), habituellement utilisé, à un mode discret (toute la gamme de 0 % à 100 % de confiance). Ce degré de confiance est représenté par un code de couleur et a déjà illustré plusieurs études (e.g. Bernard *et al.*, 2006).

Chapitre III : Le mercure dans le manteau neigeux à Summit, et la faisabilité de l'étude de la fonction de transfert

III.1. PROBLEMATIQUE

Le mercure se caractérise par une forte réactivité dans l'air des manteaux neigeux côtiers en Arctiques (c.f. § I.5). Des mesures préliminaires par Brooks *et al.* (2007b) suggèrent qu'une telle chimie peut également exister au cœur du plateau Antarctique (station de Pôle Sud). Il est donc peu probable que le mercure soit inerte dans les premiers mètres de surface du névé à Summit.

Or, ces processus de surface sont susceptibles de perturber et de rendre inutilisable l'enregistrement de l'atmosphère passée contenu dans l'air du névé profond, et dans l'air des bulles de la glace. Par exemple, aussi bien à Station Nord (Ferrari *et al.*, 2004a) qu'à Kuujjuarapik (Dommergue *et al.*, 2003c), on a observé au printemps une destruction permanente de Hg° à la base du manteau neigeux, à un mètre de profondeur, avec des niveaux presque nuls. Si un tel phénomène se trouvait exister et être permanent à Summit, c'est l'air de toute la colonne de névé qui se trouverait fortement appauvrit en Hg°, et les éventuelles variations atmosphériques de ces dernières décennies seraient « effacées » de l'air du névé.

Pour répondre à cette question, avant de s'investir dans une opération de pompage à la logistique lourde, nous avons étudié la faisabilité de l'étude de la fonction de transfert de Hg° sur le site de Summit par des mesures de surface. Ces travaux ont donné lieu à l'écriture d'un article, que nous présentons dans le paragraphe suivant.

III.2. DESCRIPTION DE L'ETUDE ET PRINCIPAUX RESULTATS

Deux campagnes de terrain sur le site de Summit, Groenland, en juillet 2005 et début juin 2006 ont permis de réaliser une étude complète de la réactivité de Hg° dans les trois premiers mètres du manteau neigeux, avec des prélèvements en continu de l'air interstitiel et une collecte d'échantillons pour des analyses en mercure total et en espèces ioniques. Ces mesures de terrain ont également été couplées à des travaux de modélisation à

différentes échelles. Enfin, ces mesures de surface ont été associées avec les prélèvements d'air du névé réalisés à 15, 25 et 30 mètres de profondeur.

L'ensemble de ces mesures ainsi que leurs interprétations sont présentées dans l'article « *Mercury in the snow and firn at Summit Station, Central Greenland, and implications for the study of past atmospheric mercury levels »* accepté pour publication dans *Atmospheric Chemistry & Physics Discussions*

Ce travail a permis de proposer les conclusions suivantes :

- La réactivité du mercure dans les premiers mètres du manteau neigeux à Summit est intense, et on observe de la production et de la destruction de Hg° dans l'air interstitiel.
- Des mécanismes aussi bien photolytiques que nocturnes (se déroulant dans l'obscurité) sont impliqués dans cette chimie complexe du mercure.
- Il en résulte une double cyclicité, journalière et saisonnière, des concentrations en Hg° dans l'air du manteau neigeux.
- La chimie du mercure à Summit n'est probablement active que quelques mois de l'année, entre mai et septembre, et n'influence pas les niveaux en Hg° de l'air du névé en dessous de quinze mètres de profondeur.
- L'air du névé représente donc un enregistrement atmosphérique sur les dernières décennies, exploitable à condition de déterminer sa fonction de transfert.

Une lecture de l'article explicitera en détails ces résultats.

III.3. ARTICLE

Mercury in the snow and firn at Summit Station, Central Greenland, and implications for the study of past atmospheric mercury levels.

Xavier Faïn[1], Christophe P. Ferrari[1,4,*], Aurélien Dommergue[1,4], Mary Albert[2], Mark Battle[3], Laurent Arnaud[1], Jean-Marc Barnola[1], Warren Cairns[5], Carlo Barbante[5] and Claude Boutron [1,6,*]

[1]{Laboratoire de Glaciologie et Géophysique de l'Environnement (UMR 5183 CNRS / Université Joseph Fourier), 54 rue Molière, B.P. 96, 38402 St Martin d'Heres cedex, France}
[2]{Geophysical Sciences Division - ERDC Cold Regions Research & Engineering Lab, 72 Lyme Road, Hanover, N.H. 03755, USA}
[3]{Dept. of Physics and Astronomy - Bowdoin College, 8800 College Station, Brunswick, ME 04011-8488, USA}
[4]{Polytech' Grenoble, Université Joseph Fourier, 28 avenue Benoît Frachon, B.P. 53, 38041 Grenoble cedex, France}
[5]{Environmental Sciences Department, University of Venice, Calle Larga S. Marta, 2137, I-30123 Venice, Italy}
[6]{Unité de Formation et de Recherche de Physique, Université Joseph Fourier, B.P. 53, 38041 Grenoble cedex, France}
[*]{Christophe Ferrari and Claude Boutron are members of the Institut Universitaire de France}

Atmospheric Chemistry & Physics Discussions, 7, 1-47, 2007

www.atmos-chem-phys-discuss.net/7/1/2007/

Correspondence to: X. Faïn (fain@lgge.obs.ujf-grenoble.fr)

Abstract

Gaseous Elemental Mercury (Hg° or GEM) was investigated at Summit Station, Greenland, in the interstitial air extracted from the perennial snowpack (firn) at depths ranging from the surface to 30 meters, during summer 2005 and spring 2006. Photolytic production and destruction of Hg° were observed close to the snow surface during summer 2005 and spring 2006, and we observed dark oxidation of GEM up to 270 cm depth in June 2006. Photochemical transformation of gaseous mercury resulted in diel variations in the concentrations of this gas in the near-surface interstitial air, but destruction of Hg° was predominant in June, and production was the main process in July. This seasonal evolution of the chemical mechanisms involving gaseous elemental mercury produces a signal that propagates downward through the firn air, but is unobservably small below 15 meters in depth. As a consequence, multi-annual averaged records of GEM concentration should be well preserved in deep firn air at depths below 15 m, and available for the reconstruction of the past atmospheric history of GEM over the last decades.

1. Introduction

Mercury is a persistent and toxic heavy metal present in the environment in various chemical forms. In the atmosphere, gaseous elemental mercury (Hg°, GEM) is the predominant form of mercury (>95%) and has a global atmospheric residence time of about 6-24 months (Lamborg et al., 2002). The relatively inert GEM can undergo long-range transport whereas oxidized species of mercury such as particulate mercury (PM) and reactive gaseous mercury (RGM) are subject to rapid deposition near their emission sources. Atmospheric mercury depletion events (AMDEs) were first observed at Alert, Canada (Schroeder et al., 1998). They commonly occur during the spring in polar environments and are characterized by rapidly decreasing concentrations of GEM in the atmosphere. The decrease is caused by photochemically initiated oxidation reactions involving marine halogens (Lu et al., 2001; Lindberg et al., 2002; Skov et al., 2004) that transform GEM to RGM and PM. These oxidized species can be deposited onto snow surfaces. As a result, the arctic seasonal snowpack is suspected to contribute to the contamination of the aquatic reservoir during snowmelt. Conversely, the polar snowpack can also act as a source of GEM to the atmosphere. Direct photoreduction of divalent mercury (Hg(II)) complexes deposited onto snow surfaces lead to an emission of GEM to the atmosphere. AMDEs have only been observed in coastal areas. Brooks et al. (2007a) reported preliminary observations about mercury chemistry at the South Pole, but there is still a clear lack of data on inland

Greenland and Antarctica, even though these ice sheets represent a surface of ~14 millions km² of snow which could strongly interact with the lower atmosphere and influence the global cycle of mercury.

Atmospheric mercury pollution over the last 150 years has greatly increased mercury deposition to terrestrial and aquatic ecosystems in remote areas. Modern measurements combined with historical records from lake sediments and peat suggest a threefold increase in mercury deposition since pre-industrial times (Engstrom and Swain, 1997; Lamborg et al., 2002). A single ice core profile from the Freemont Glacier (Wyoming, USA) showed a 20-fold increase since 1840 (Schuster et al., 2002) for Hg(II) deposition. Mason et al. (1994) and Mason and Sheu (2002) used archives of deposited mercury and modelling studies to estimate an increase in the global atmospheric reservoir's GEM concentrations by a factor of 2-5 since the beginning of the industrialized period. Only total and reactive mercury can be investigated in sediment, peat and ice archives, however, post-deposition processes may strongly modify the chemical information trapped into these records (see e.g. Biester et al., 2007). Consequently, these archives do not provide direct information on the evolution of the global background concentration of atmospheric GEM over time.

The potential of the polar ice sheets to serve as an archive for the reconstruction of past atmospheric GEM composition has been well recognized. From the top surface to ~60-120 meters depth is the firn, an openly porous and permeable media through which air can diffuse. The solid ice is located below the firn, and the transition between firn and ice is called the close-off. Ice core records of trapped gases and interstitial firn air have been used extensively to study the past history of atmospheric greenhouse gases (Schwander et al., 1988; Siegenthaler et al., 2005). In principle, both firn air and ice cores should also be useful for quantifying the histories of atmospheric GEM concentrations.

However, to correctly interpret GEM measurements from the deep firn air or in the ice air, we first need to quantify any perturbations in the GEM records arising from surface phenomena. For example, chemical processes leading to production and/or destruction of GEM close to the snow-air interface might distort atmospheric properties preserved in the glacial records. More generally, physical and chemical modifications of GEM signals in the lower atmosphere, the surface snowpack and the deep firn have to be understood to determine the transfer function. The GEM transfer function is defined as the relation between GEM atmospheric concentrations and GEM concentrations in deep ice bubbles. This function has to be determined in order to reconstruct the past history of GEM in the atmosphere.

We measured, for the first time, GEM concentrations from the top surface to a depth of 30 meters at Summit Station, Central Greenland, during two field campaigns during summer 2005 and spring 2006. The aims of this study were (i) to document the chemical processes involving GEM in the shallow firn air and (ii) to understand the influence of these surface processes on the GEM levels in the deep firn air. We also discuss the feasibility of using the GEM transfer function to reconstruct past atmospheric GEM levels from deep firn air and air trapped in ice.

2. Experimental

2.1. Study site

GEM was investigated on the Greenland ice sheet at the Greenland Environmental Observatory (72.6°N, 38.5°W, 3200 m elevation) from July 23 to 29, 2005 (summer 2005) and May 29 to June 6, 2006 (spring 2006). In 2005, atmospheric and snow air sampling were carried out close to the Science Trench: a clean area where access was restricted. In 2006, atmospheric air, snow air and firn air were sampled in a remote location 10 km away from the station. These measurements were part of the collaborative firn air sampling campaign "Firn structure, interstitial processes, and the composition of firn air at Summit, Greenland" led by CREEL, Hanover, N.H. (USA).

2.2. *In situ* air analysis

We measured GEM levels with two Tekran gas phase GEM analyzers (Model 2537A; Tekran Inc., Toronto, Canada). One was dedicated to ambient and shallow firn measurements, while the other was used exclusively for deeper firn measurements. The pre-filtered air stream (soda lime trap and 0.2 µm Teflon particle filter) is collected on two gold cartridges. GEM is thermally desorbed from the cartridges and detected by cold vapor atomic fluorescence spectrometry (AFS) at 253.7 nm (Tekran, 1999). Dual gold cartridges allow alternate sampling and desorption, resulting in continuous measurement of GEM on a predefined time base. The set-up, accuracy and precision of this instrument have been assessed during field intercomparisons at an urban/industrial site (Schroeder et al., 1995) and at a remote marine background location (Ebinghaus et al., 1999). The Tekran analyzer was operated with a 5-minute sampling frequency and the air was sampled at a flow rate of 1 l min^{-1}. The analyzer was calibrated every 25 hours with an internal automatic permeation source injection. The detection limit for GEM in this operational mode is roughly 0.15 ng m^{-3} (Aspmo et al., 2005). All GEM data discussed in this paper are presented with one StDv.

We measured GEM concentrations between depths of 40 and 330 cm below the snow surface using GAMAS probes (Gaseous Mercury in Interstitial Air in Snow), devices

dedicated to the sampling of GEM and temperature measurements in the air of snowpacks (Dommergue et al., 2003a). This system has been used successfully in different Arctic sites, for example, at Station Nord, Greenland (Ferrari et al., 2004a; Ferrari et al., 2004b), Kuujjuarapik, Canada (Dommergue et al., 2003b) and Col de Porte, French Alps (Faïn et al., 2007). Ten GAMAS probes and an atmospheric sampling line were connected to the Tekran analyzer using an 11-port Teflon solenoid switch. This set-up allowed a cyclic sampling of each probe every 10 minutes.

2.3. Firn air sampling

Firn air was sampled using established methods (Schwander et al., 1988; Battle et al., 1996; Butler et al., 1999) from one hole at the depths of 15, 25, 30, 40, 50, 58, 63, 66, 70, 72, 74, 76, 78 and 79.5 m, but only the top three depths will be discussed in this manuscript. Briefly, a 5-meter long bladder was lowered into the borehole after drilling to the sampling depth, and was pressurized, effectively sealing the borehole. Two Dekabon® (polyethylene/aluminum composite) lines were used to pump firn air from a space left immediately below the bladder. These lines drew air from two separate openings separated by a horizontal stainless steel baffle nearly as wide as the hole. Air was pumped from the upper opening at ~20 l min^{-1} and was directed to waste after measuring the CO_2 concentration (in situ measurements using a LICOR instrument). When CO_2 levels stabilized, indicating effective removal of contamination by younger and/or ambient air, sampling started from the lower opening. Pumping from the upper opening continued during sampling to remove any air leaking from within or around the bladder. It also served to keep sampled air out of contact with the bladder itself. Firn air was collected in pressurized flasks for analysis of other gas species at a flow of 4 l min^{-1} during approximately one hour. Afterwards, the sampling line was connected to a Vacuubrand PTFE pump (MZ-2C) and GEM analyses commenced. The pump delivered firn air to the inlet of a 2537A Tekran analyzer at a flow rate of 1 l min-1. Blanks of the Dekabon® sampling line were checked both at the beginning and at the end of the field work. They were 0.08±0.13 $ng.m^{-3}$ (n=8, before sampling, on May 25) and 0.01±0.06 ng m^{-3} (n=18, after sampling, on June 1). We measured blanks of the PTFE pump before and after sampling at all depths to quantify any contamination introduced by this additional pump.

2.4. Pressure influence on GEM analysis

Summit station elevation is 3200 meters, and an atmospheric pressure of ~675 mbar was observed both during July 2005 and June 2006. While our 2537 analyzers are optimized for GEM determination in the air from the sea-level atmosphere up to 2000 m (Tekran Inc., Toronto, Canada), Ebinghaus and Slemr (2000) have shown that low pressures can

influence the operation of these analyzers. Using ground calibrations, these authors reported a pressure dependency of the AFS detector of about 0.1% $mbar^{-1}$ over the tested range of pressures (980 to 620 mbar). Unfortunately, we could not use such results because we calibrated both Tekran analyzers automatically using an internal calibration source every 25hrs at Summit Station. Instead, we carried out laboratory studies to obtain information about the effect of low pressure on internal calibrations. While both analyzers were at ambient pressure (~990 mbar), all the inlet and outlets (including internal calibration inlets) were introduced into a low-pressure chamber. This equipment, located at the Centre de Recherche du Service de Santé des Armées (CRSSA, La Tronche, France) and initially designed for biological studies, had a volume of 2000 liters and could reach a stable pressure from ambient to 500 mbar in a few minutes. The accuracy of the pressure measurement in the chamber was $\pm$6 mbar. We first did internal calibrations at 675 mbar to reproduce the conditions of Summit Station. Then, we performed 14 manual injections (~120 pg of Hg°) using a primary mercury vapor source (Tekran 2505), using the manual injection port. Because the instruments were at a higher pressure than their internal plumbing, we also sampled mercury free air to check that no invasion of ambient air occurred. The response of both instruments was found to be pressure dependent: at 675 mbar we observed an increase of the GEM signal by 6.2 and 9.4 % for the two analyzers (serial numbers 209 and 238, respectively). All data discussed in this study were pressure corrected.

2.5. Snow sampling

A 2-meter snowpit was dug in the clean air sector of Summit Station, 500 m south of the Science Tower. The pit was sampled for total mercury (Hg_T) on July 23, 2005, in a location where the snow had not been previously disturbed. All samples were immediately stored in the dark at -20 °C until analysis. For Hg_T samples, we used ultra clean Teflon bottles and clean snow sampling procedures (Ferrari et al., 2000). Hg_T includes species such as $HgCl_2$, $Hg(OH)_2$, HgC_2O_4 that are easily reducible by $SnCl_2$ or $NaBH_4$, as well as stable complexes such as HgS and Hg^{2+} bound to sulfur in humic compounds, and some organomercuric species (Lindqvist and Rodhe, 1985). Hg_T was determined at the Department of Environmental Science of the University Ca'Foscari of Venice (Italy), using an Element ICP-SFMS (Thermo Finnigan MAT Instrument, Bremen, Germany). Planchon *et al.* (2004) gave a detailed description of the analytical technique. Instrumental calibrations were carried out with Hg standards prepared from serial dilutions of a monoelemental Hg^{2+} solution at 1000 mg l^{-1} (CPI International Santa Rosa, CA, USA). Using these techniques, the laboratory achieved a lower detection limit of ~0.18 ng l^{-1}. The precision of the measurements was

estimated to be 15% (the relative standard deviation of five replicates). Snow samples were melted just prior to analysis to minimize mercury transformation during storage.

3. Results and discussion

3.1. Meteorological conditions

During both field measurement campaigns, there was 24-hour daylight. During summer 2005, atmospheric temperatures and wind speeds exhibited two different periods. From July 18 to 25, wind speeds were always below 3 m s^{-1} while from July 26 and 27, wind speed was typically between 3 and 5 m s^{-1}. From July 18 to 22, atmospheric temperatures ranged from –20 °C at night to –5°C during the day. From July 24 to 27, 2005, air temperatures during the days were close to 0°C. During spring 2006, the daily temperature ranged between -30°C at night and –15°C during the day. Weather conditions were generally calm and clear with a maximum wind speed of 4 m s^{-1} (measured two meters above the snow surface). The only exception was on June 6, when a maximum wind speed of 6 m s^{-1} was recorded. The hemispherical integrated incoming radiation measured at a height of two meters during both field campaigns are shown, along with the shallow firn air data, in Fig. 3 and 4.

3.2. Snow and firn characteristics

The physical properties of the Summit snowpack have been intensively studied before. We measured density in 2-meter pits both in summer 2005 and spring 2006, finding a pattern similar to that of Albert and Shultz (2002). Our 2-meter pit represented about three years of snow accumulation. In May and early June, most of the top 50 cm of snow is fine-grained wind-packed snow. Low-density hoar layers form occasionally during summer. In accumulated firn from previous years, the layers of hoar from the summer alternate visibly with high density wind-pack layers characteristic of winters. The density and permeability measurements from the top two meters of firn from the early June 2006 snow pit are shown on Fig. 1. In spring 2006, the snowpack exhibited thick layers of hoar centered at approximately ~55 and ~140 cm depths, with large grains and low snow density of about 0.2 g cm^{-3}. In summer 2005, similar hoar layers were observed centered at ~80 and ~150 cm depths. At Summit, the permeability generally increases with depth by more than an order of magnitude in the first 3 meters of the snowpack (Albert and Shultz, 2002), and generally decreases below 3 m.

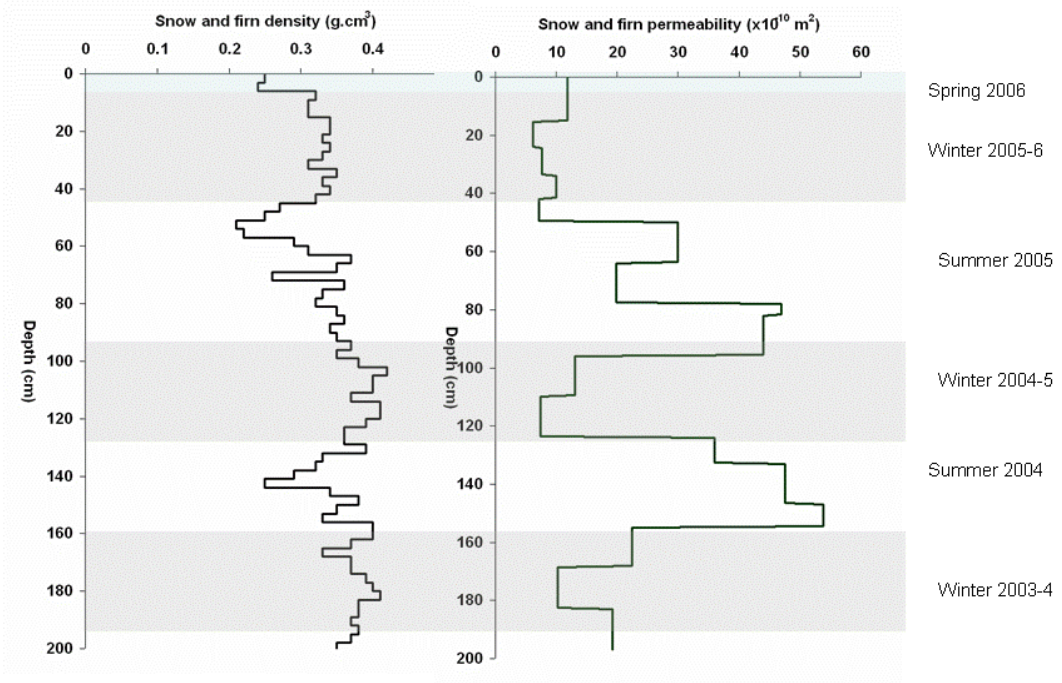


Figure 1. Measured density and permeability profiles in the snow and firn in early June, 2006, at the firn air sampling site at Summit, Greenland.

To assess the role of total mercury in chemical processes, we sampled the full 2 meters of our pit for Ca^{2+} and Na^{+} abundance, as well as for Hg_T in summer 2005. We used Ca^{2+} and Na^{+} measurements (not shown here) for pit dating. Ca^{2+} concentration peaks at ~10, ~90 and ~150 cm depths indicating spring layers, while Na^{+} concentration peaks at ~40, ~110 and ~170 cm depths showing winter layers were observed. Hg_T concentrations shown in Fig. 2 ranged from 2.6 to 20.2 ng l^{-1}, with a mean value of 10.3 ng l^{-1} and a mean analytical uncertainty of 0.7 ng l^{-1}. We collected duplicate samples at the snow surface and at 10, 20, 60, 100, 140, and 180 cm depths, the concentrations reported at these depths on Fig. 2 are the means of duplicate analysis and error bars represent the variability between these duplicates. While there are substantial uncertainties in our measurements, we observed neither a seasonal cycle, nor an annual change in Hg_T deposition over this period.

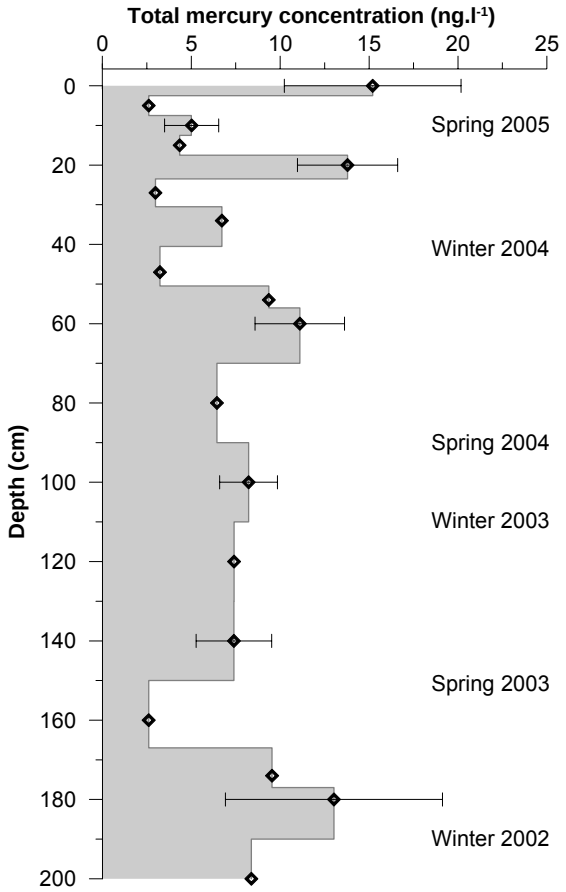


Figure 2. Total mercury concentrations in the snowpack from the surface to 200 cm depth, sampled on July 23, 2005. Seven duplicates collected and analyzed are represented.

Although these are the first measurements of Hg_T made at Summit, reactive mercury (Hg_R) has been studied at this site in the past, both in the first seven meters of the snow and firn (Mann et al., 2004) and in the deep firn (Boutron et al., 1998). Hg_R corresponds to the fraction of mercury bound in complexes that are easily reducible by $SnCl_2$ or $NaBH_4$. Examples include $HgCl_2$, $Hg(OH)_2$ and HgC_2O_4 (Lindqvist and Rodhe, 1985). Reactive mercury represents less than 10% of Hg_T in the Summit snowpack. Mann *et al.* (2004) reported a high variability of Hg_R concentrations in the first 2 meters of the snowpack, with values ranging from 0.25 to 0.68 ng l^{-1} (mean value of ~0.46 ng l^{-1}).

3.3. GEM in the atmosphere

We measured GEM levels in atmospheric air at Summit Station during summer 2005 and spring 2006. Concentrations were stable, and no atmospheric GEM depletion events were observed. Mean concentrations were 1.61±0.14 ng m^{-3} (n=1102) from May 27 to June 6, 2006, and 1.80±0.14 ng m^{-3} (n=112) from July 23 to 29, 2005. GEM atmospheric levels measured during both spring and summer at Summit were a bit higher than concentrations reported for Alert at the same season (Steffen et al., 2005). This slight difference (~10%)

was not confirmed by inter-calibrations and comparison measurements of the instruments used at Alert and Summit. However, the air masses at Alert and Summit have different origins: the chemical loading to the atmosphere above Summit is influenced by air masses arriving at high altitude (500 hPa) (Khal et al., 1997). Moreover, springtime displays a strong variability of GEM concentrations in the atmosphere at Alert due to the atmospheric mercury depletion events (AMDEs). These phenomena, leading to a complete depletion of GEM in the atmosphere, occur simultaneously with the post-solar sunrise destruction of ozone. Helmig *et al.* (2007b) investigated the surface ozone mixing ratio at Summit Station from 2000 to 2004 and reported concentrations ranging from ~40 to ~70 ppbv without any ozone depletion event. No atmospheric ozone and mercury depletion events were observed at Summit, indicating no strong variations in their atmospheric concentrations throughout the year.

3.4. GEM from the top surface snow to 3 meter depth

3.4.1. Variations in GEM concentrations with depth

Evolution of GEM concentrations with depth, from the top surface to a depth of 30 meters, is presented in Fig. 3**.** The dashed line represents the mean atmospheric GEM concentration of ~1.65 ng m^{-3}, estimated from data obtained both during summer 2005 and spring 2006. At lower concentrations (left side of the dashed line) is the profile measured during spring 2006. Higher concentrations correspond to the profile measured during summer 2005 (right side of the dashed line). For each depth, all of the data collected are graphed and the corresponding mean GEM concentrations at each depth are given with the solid and open circles.

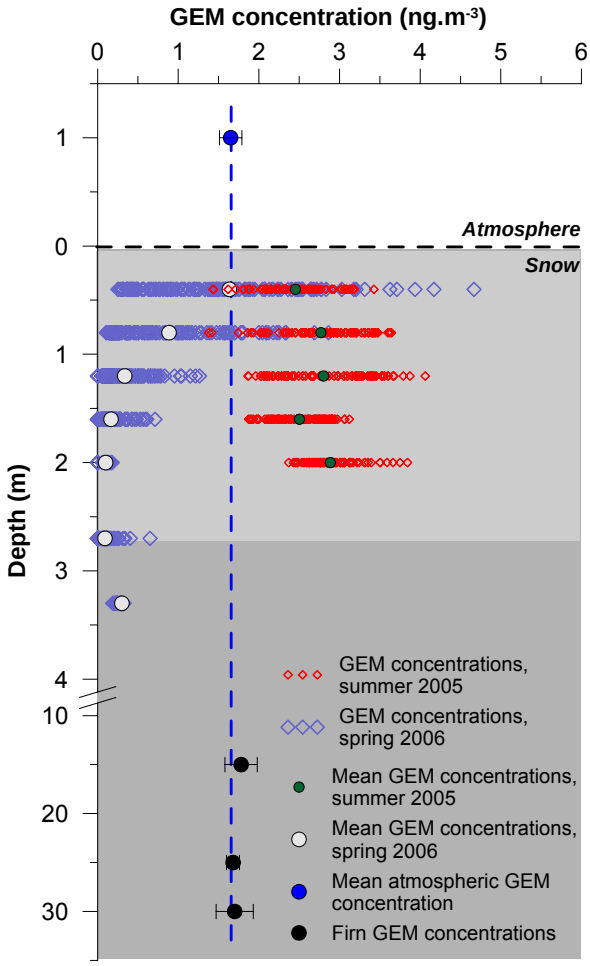


Figure 3. GEM concentrations (ng m^{-3}) from the atmosphere to 30 meters depth in the firn at Summit Station. Data in the SIA from 40 to 330 cm depths were measured from May 29 to June 6, 2006 (blue) and from July 19 to 27, 2005 (red). Measurements at 15, 25 and 30 meters depth were collected on June 3 and 4, 2006. The atmospheric value is a mean concentration covering the June and July sampling period.

In spring 2006, we observed a decrease in the mean GEM concentration with depth in the snow interstitial air (SIA) with level close or below the atmospheric one. During summer 2005, mean GEM concentrations were always above the atmospheric level, increasing from 40 cm to 120 cm depths, and decreasing at a depth of 160 cm. Finally, mean concentration at a depth of 200 cm was close to the one recorded at a depth of 140 cm. The evolution of mean GEM concentrations in the SIA during spring 2006 presented a similar trend to that reported for Station Nord, (North Greenland) by Ferrari *et al.* (2004). At this site, a seasonal snowpack ~1 meter thick was investigated, and an exponential decrease of GEM concentrations was observed from atmospheric levels at the snow surface to 0.1-0.2 ng m^{-3} at the bottom of the snowpack. Hence, GEM consumption at a depth of 100 cm in arctic snow has been previously observed. On the other hand, we report for the first time an

increase of mean GEM concentrations with depth in snow and firn air at Summit Station during summer 2005, but these measurements could be strongly influenced by sampler-induced advection, as discussed in section 3.4.3.

3.4.2. Daily variations in GEM concentrations

Evolution of GEM concentrations with time in the SIA and above the snow surface, from July 18 to 27, 2005 (summer 2005), and from May 29 to June 6, 2006 (spring 2006), are reported in Fig. 4 and 5 respectively.

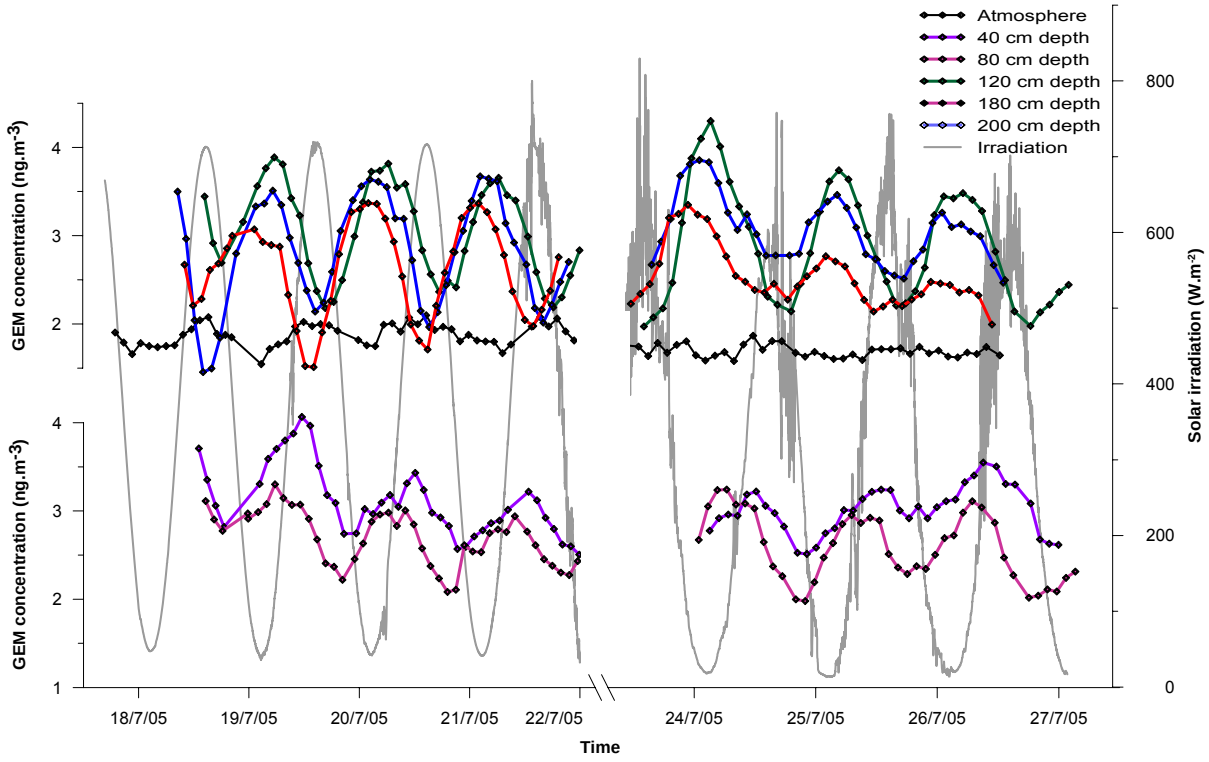


Figure 4. GEM concentrations 1.5 m above the snow surface and at 40, 80, 120, 160 and 200 cm depths in the SIA, from July 18 to 27, 2005, at Summit Station. The grey line reports the global irradiation (W m^{-2}).

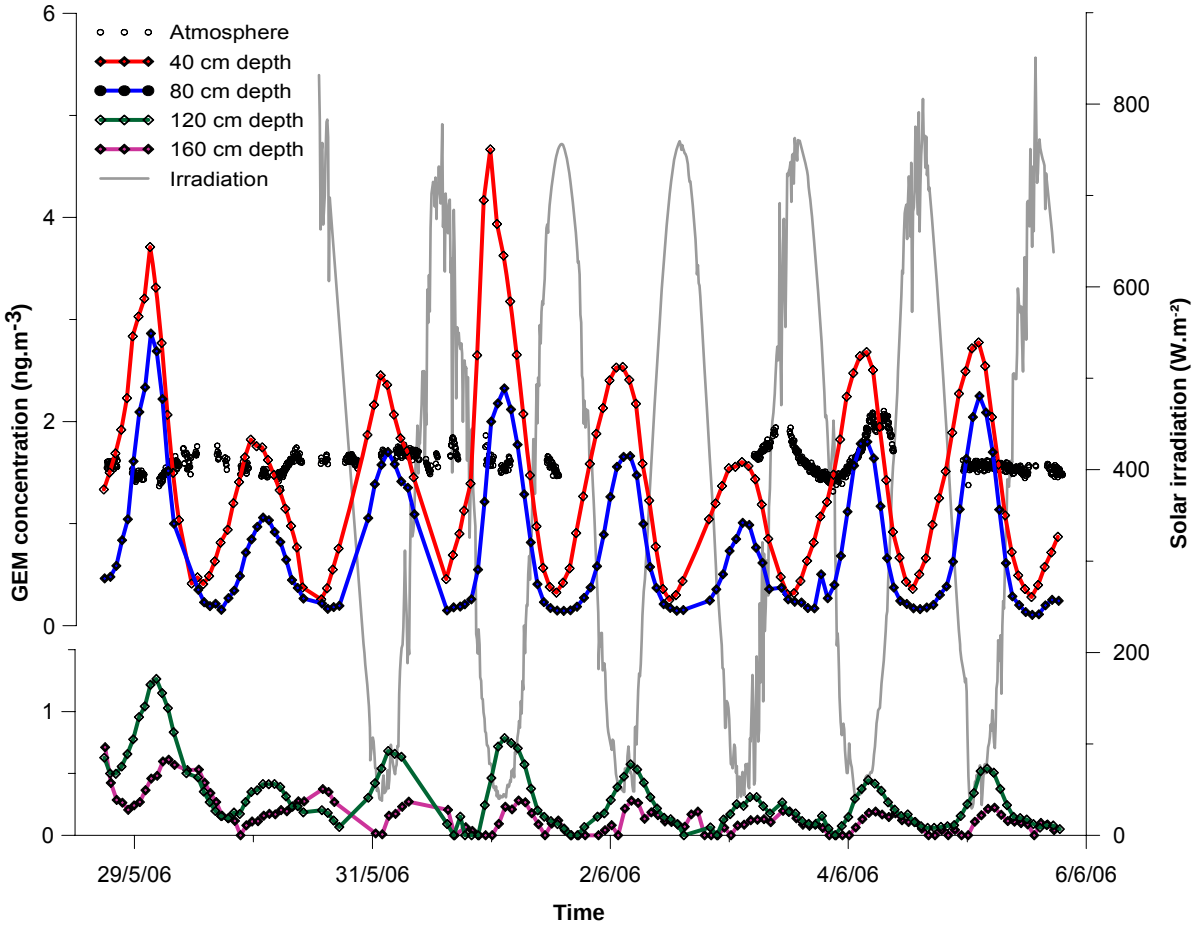


Figure 5. GEM concentrations 1.5 m above the snow surface and at 40, 80, 120 and 160 cm depths in the SIA, from May 29 to June 6, 2006, at Summit Station. The grey line reports the global irradiation (W m^{-2}).

As presented in the previous section, summer 2005 and spring 2006 differed strongly regarding the evolution of mean GEM concentrations with depth in the SIA. However, during both periods, GEM concentrations exhibited a diel variation anti-correlated to solar irradiation in the first two meters of the snowpack. We measured production and depletion of GEM in the SIA, with maximum concentrations at midnight and minimum concentrations at midday. GEM levels measured at 200 and 270 cm depths during spring 2006 were close to the detection limit of the 2537A Tekran analyzer, and the fluctuations observed were below 0.15 ng m^{-3}, the uncertainty reported for this analyzer. Indeed we measured 0.09±0.08 ng m^{-3} (n=41) at a depth of 200 cm, and 0.08±0.10 ng m^{-3} (n=117) at a depth of 270 cm. At a depth of 330 cm, the GEM concentration was monitored continuously during 48 hours: no diel variation was observed, and levels were stable with a mean value of 0.27±0.04 ng m^{-3} (n=34). In summer 2005, diel variations of GEM concentrations were observed from the surface to a depth of 200 cm. Of the many recordings, only very few measurements fell below the atmospheric level at a depth of 40 cm; most measurements in the near-surface in

July were higher than the ambient atmospheric concentration. Due to equipment maintenance, we were not able to collect data on July 22 and 23. In the following section, we investigate the different roles of physical processes and chemical mechanisms in the daily variations of GEM concentrations in the SIA.

3.4.3. Chemical or physical processes in the SIA?

Diel variations of GEM concentrations were observed both during spring and summer (see Fig. 4 and 5). Five possible phenomena could potentially explain the variations observed: i) adsorption of GEM on snow grains, ii) natural ventilation, iii) diffusion within the deeper snowpack, iv) chemical processes leading to destruction and/or production of GEM and v) advective flow induced by the sampling procedure. Due to the high adsorption energy of GEM on snow evaluated at ~61 kJ mol^{-1} (Ferrari et al., 2004a), the adsorption of GEM is extremely reduced and cannot explain these observations. Similarly, natural ventilation could not induce the variation of GEM concentrations observed. Albert and Shultz (2002) showed at Summit Station that gas transport in high permeability layers 15 cm beneath the snow surface under low winds (~3 m s^{-1}) was not influenced by natural ventilation, but controlled by diffusion.

To identify the potential role of diffusion in the interstitial air in the snow and firn, we simulated the diffusion of the diel variation of GEM recorded in spring 2006 at a depth of 40 cm. We first determined diffusion constants characterizing GEM and the firn structure at Summit Station. The GEM diffusivity in air at Summit Station $D_{(T,P)}^{Surface}$ was determined using the value reported by Massman (1999) corrected for Summit temperature and pressure (Schwander et al., 1988).

$$D_{(T,P)}^{Surface} = D_{T_0,P_0} \times {P_0}/{P} \times \left({T}/{T_0}\right)^{1.85} \quad (1)$$

where $T_0 = 253.16$ °K, $P_0 = 1013.25$ mbar, T = 241 °K and P = 675 mbar. T and P are mean annual atmospheric values of temperature and pressure for the site of Summit. Eq. (1) gives the GEM diffusivity in the atmosphere above the firn surface. To obtain the effective diffusivity of GEM in the SIA (D_{eff}), we used the following relation:

$$D_{eff} = {\phi}/{\tau} \times D_{(T,P)}^{Surface} \quad (2)$$

where ϕ is the snow porosity determined using the densities of snow and ice:

$$\phi = 1 - {\rho_{Snow}}/{\rho_{Ice}} \quad (3)$$

τ is the firn tortuosity. The tortuosity of a porous medium represents the complexity of the pathway, and is commonly calculated as the ratio of the mean path length to the minimum

possible (straight line) path length. Albert and Shultz (2002) reported that the tortuosity of the surface wind pack at Summit in June was ~2.0. A value of 2.0 is the maximum tortuosity value that can be considered in the first several meters of the snowpack, because the top 50 cm of snow is wind-pack, and is less permeable than the underlying layers at Summit, as can be seen in Fig. 2. With the definition of tortuosity in Eq. (2), the tortuosity in the underlying, more permeable layers below a depth of 50 cm, may be lower than 2.0. Considering a tortuosity of 1.4-2.0 and a snow porosity of ~0.7, we obtained D_{eff} for GEM of 0.06-0.08 cm^2 s^{-1}. Diel cycles of GEM concentrations in the SIA showed a time shift with increasing depth both during summer (Fig. 4) and spring (Fig. 5), suggesting that diffusion was occurring. To better assess the transport of GEM by diffusion in the SIA, we modeled this physical process from 40 to 270 cm depths. In this straightforward model, we used GEM spring measurements at a depth of 40 cm (GEM_{40}) and a constant concentration of 0.1 ng m^{-3} at a depth of 270 cm as boundary conditions. The modeled diffusion of GEM_{40} deeper in the snowpack is shown on Fig. 6. A comparison of modeled data and measurements is also represented.

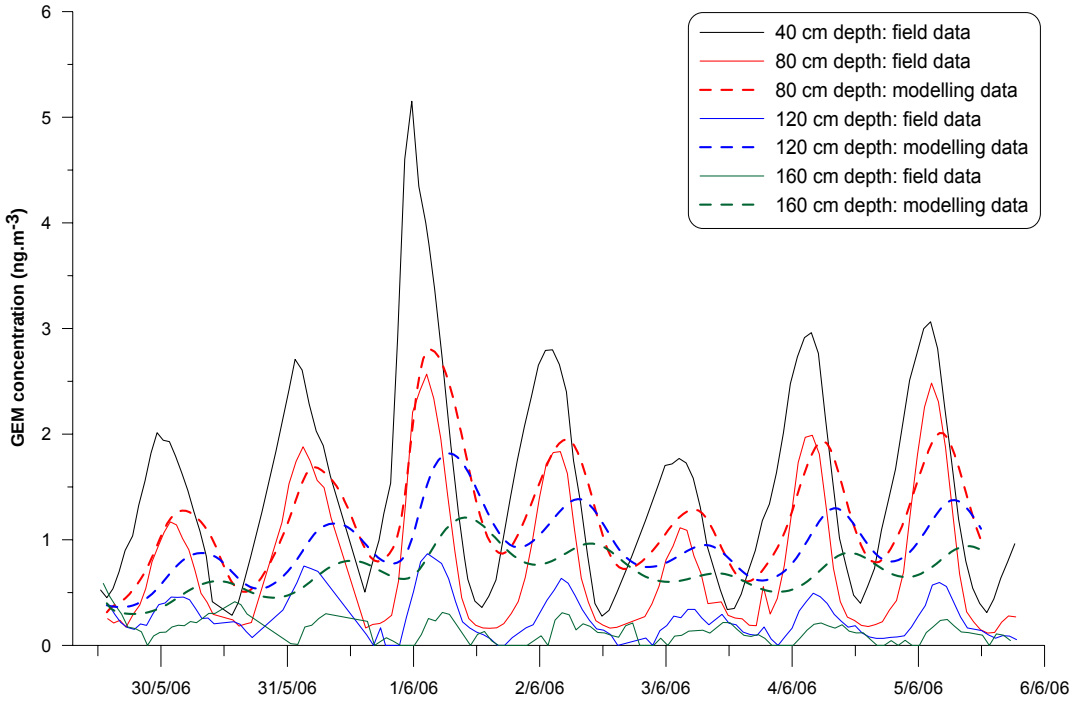


Figure 6. Modeling of diffusion with depth of GEM variations observed at a depth of 40 cm in June 2006. The dashed lines represent the field observations, while the full lines represent the expected variations if only diffusion was happening in the SIA.

Peak concentrations from field data exhibit a slight shift in time when depth increases but modeling results show that this shift should be larger if only diffusion took place in the SIA.

This effect could be due of induced air advection in the firn, as we discuss in the following paragraph.

Albert *et al.* (2002) showed that interstitial air sampling in snow with sampler flow rates of 1 l min^{-1} (and higher) draws in a substantial amount of ambient air into the sampler, even when one assumes that the sampler has perfect contact with the surrounding snow. Thus, we investigated the role of induced interstitial advection in the shallow firn. Using the multidimensional model (Albert, 1996; Albert et al., 2002), along with the measured permeability profile depicted in Fig. 1 for the permeability of the top two meters for spring 2006, and the published permeability profile deeper in the firn at Summit (Albert and Shultz, 2002), we investigate the impacts of sampler-induced advection on the measured concentration profiles in the firn air. Using a sampler intake rate of 1 l min^{-1} for each simulation, Fig. 7 depicts the air flow patterns when the intake is at depths of 40, 120, and 160 cm in the firn.

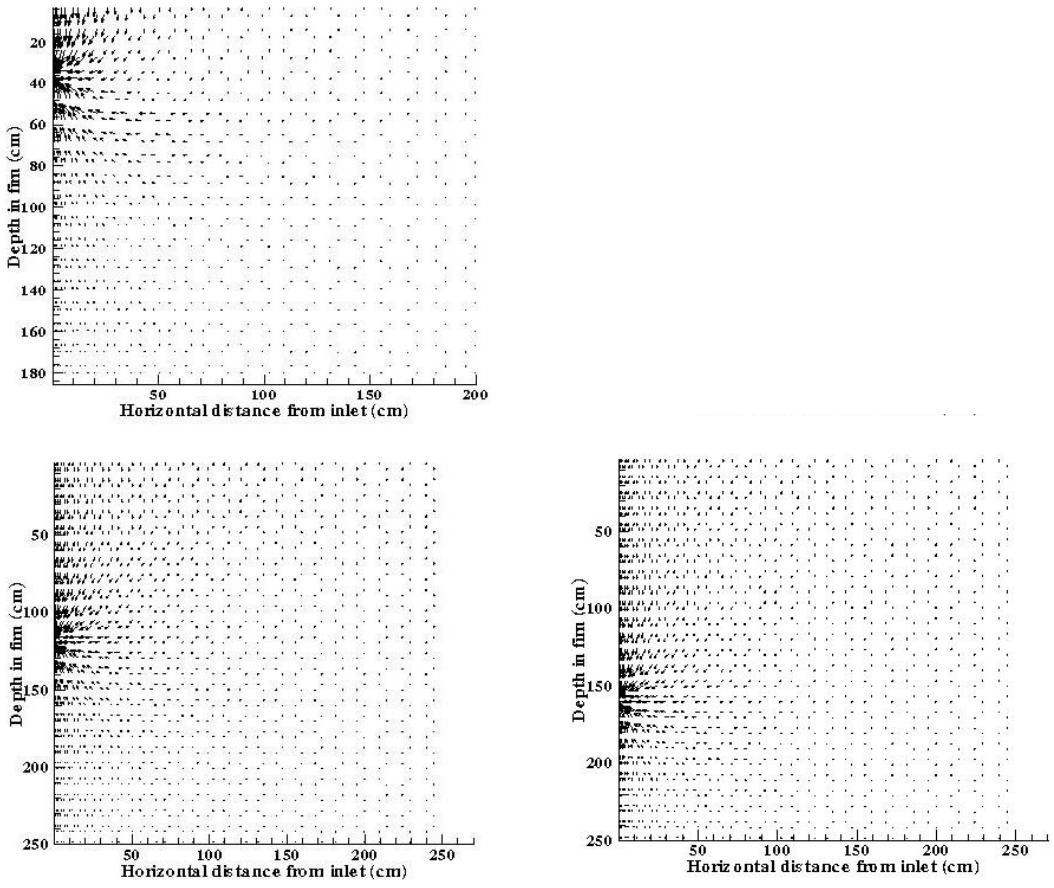


Figure 7. Modeled air flow patterns into the sampler intake, given the measured permeability profile at Summit, when the intake is at depths of 40, 120, and 160 cm in the firn. Samples drawn from the top two meters of firn include firn air that has undergone photochemical reactions at shallower depths in the snow.

The closer the intake is to the atmosphere/snow interface, the more air is drawn vertically down through the surrounding snow into the sampler intake, thus diluting the sampled air at the sampled depth with air from above. This is clearly evident when the sample intake is at a depth of 40 cm (Fig. 7a); most of the air into the inlet is coming directly down from the near-surface snow. As the inlet gets deeper, the contribution from the snow-air interface decreases, and the contribution from nearby permeable layers (whether above or below the inlet) increases. Considering the inlet at a depth of 120 cm (Fig. 7b), there is still surface air coming down, but a greater part of the sample comes from the high-permeability layer locate between 50-95 cm depths in the snow. At a depth of 160 cm (Fig. 7c), much of the air sampled comes from the high-permeability layer above the intake: this high-permeability layer serves as a channel for lateral flow in the firn. Sampler-induced advection transports down photochemically-induced changes in GEM concentrations from the near-surface snow. On one hand, we assume that diel cycles observed from 80 to 160 cm depths during spring 2006 are due to sampler-induced advection. The decrease with depth of the amplitude of the diel GEM variations is consistent with our modeling, showing less influence of the forced advection as depth increases. We note that dilution/mixing of interstitial air measurements by flow samplers is not unique to this study; in fact it is an unavoidable artifact of all firn air measurements that have been carried out by flow samplers to date (Albert et al., 2002; Dominé et al., 2007). On the other hand, sampler-induced advection could not explain the decrease in minimum GEM concentrations with depth measured close to midday. Diffusion modeling, reported on Fig. 5, could not reproduce either this destruction of GEM, which may reflect chemical mechanisms involving GEM from 40 to 270 cm that will be discussed in the following section.

Snow permeability data was not available for summer 2005. However, straightforward modeling showed that diffusion of GEM was too slow to explain the diel cycles deeper in the SIA. Similarly to spring data, we assume that diel GEM variations below a depth of 80 cm could be an artifact due to sampler-induced advection. Forced advection could also lead to an underestimation of GEM concentrations in the first meter due to the mixing of low-concentrated air from the atmosphere and high concentrated air from the SIA. Thus, the increase of the mean GEM concentrations with depth during summer 2005 could not be explained by diffusion, but may be an artifact of sampler-induced advection. Dark chemical production of GEM should also be considered as a possible mechanism for the observed increase in GEM concentrations.

In summary, measurements in the field when compared to gas transport modeling lead to the evidence that natural diffusion was not the main process driving the evolution of GEM concentrations in the SIA. On the other hand, photochemical changes in GEM that occur in

the top centimeters to tens of centimeters of snow are likely advected down into the sampler, giving the appearance that photochemical reactions are occurring deeper in the snow than is actually the case. Despite this sampler-induced artifact, there is evidence of chemical processes involving GEM in the SIA, with both photolytic mechanisms close to the surface and dark processes in the first three meters of the snowpack.

3.4.4. Chemical mechanisms within the snowpack

The photochemical processes in snow and the exchanges of reactive trace gases between the SIA and the Atmospheric Boundary Layer (ABL) have been largely investigated at Summit Station (Dibb and al., 2007). Galbavy et al. (2007) measured irradiance in the snow and firn at Summit, and found actinometry e-folding depths near 12 cm. Less than 2% of monochromatic light penetrates deeper than the top half-meter at Summit. Thus, photochemistry can directly play a role from the top surface to ~60 cm depth in the snow at Summit. In this area, defined as the sunlit snow, diel variations of GEM observed during spring and summer in the SIA were probably the result of the co-existence of GEM oxidation and Hg(II) reduction. These two competitive phenomena have already been observed in coastal snowpacks in the Arctic (Dommergue et al., 2003b; Ferrari et al., 2004b). In our case, oxidation was predominant during spring and Hg(II) reduction was predominant during summer. According to e-folding depth values reported by Gavaldy *et al.* (2007), there is no evidence that significant, naturally-occurring photochemical reactions involving GEM could occur below ~60 cm depth. However, at Dome C (Antarctica), irradiance attenuation in the shallow firn depends on the snow layers considered: at higher depths, Warren *et al.* (2006) observed a lower irradiance attenuation related to an increase in snow grain size. A similar study is necessary at Summit Station to better characterise the photochemical processes in the snowpack. Assuming that light does not penetrate below ~60 cm depth, the diel variation of GEM concentrations from 80 to 200 cm depths in the SIA is probably due to the transport of the photochemically-induced gas composition in the top half-meter to deeper depths by the sampler flow, as shown by our modeling (see Fig. 7). This effect occurred both during summer 2005 and spring 2006. However, the decrease of mean GEM levels during spring 2006, and their stabilization to zero (see Fig. 3) from 200 to 270 cm could not be explained by the transport of the depleted air but only by dark oxidation processes in the SIA. The active photochemistry involving both GEM and Hg(II) complexes implies that one must exhibit great caution when using Hg_R and Hg_T profiles to infer depositional histories. Hg(II) species could be perturbed by post-deposition processes occurring close to the surface, leading to Hg_R or Hg_T profiles in the firn that would not be simply linked to the history of mercury deposition on the surface. In the next sections we discuss the photolytic and dark mechanisms which could be involved in the destruction and production of GEM.

3.4.4.1. GEM depletion within the snowpack

In the sunlit snow, we observed GEM depletion with concentrations lower than atmospheric ones and a diel evolution which was anti-correlated to solar irradiation during both summer 2005 and spring 2006. During spring 2006, we also observed a depletion of GEM in the SIA below the sunlit zone, with GEM concentrations close to zero from 200 to 270 cm (see Fig. 3). Thus, both photolytic and dark oxidation of GEM were occurring in the SIA at Summit.

Using backward transport model simulations, Sjostedt *et al.* (2007) showed that the boundary layer at Summit could be periodically impacted by halogens, and the bromine mixing ratio in the SIA at Summit was estimated at 1-4 ppbv by Peterson *et al.* (2001). $Br^{\bullet}$ is probably the most efficient oxidant for GEM in the Arctic troposphere (Ariya et al., 2004; Skov et al., 2004), and GEM depletion within the snowpack could be the result of homogenous and/or heterogeneous chemistry with Br radicals (Ferrari et al., 2004b; Goodsite et al., 2004). The following mechanism has been proposed by Goodsite *et al.* (2004):

$$Hg^{\circ} + Br^{\bullet} \rightarrow HgBr^{\bullet} \quad \text{(R1)}$$

$$HgBr^{\bullet} + Br^{\bullet} \rightarrow HgBr_2 \quad \text{(R2)}$$

These authors demonstrated that a recombination of Hg° with $Br^{\bullet}$ (R1), followed by the addition of a second radical $Br^{\bullet}$ (R2) was able to explain the observed rate of Hg° removal during AMDEs. Radicals $I^{\bullet}$ and $OH^{\bullet}$ could also interact with HgBr, but their concentrations within the snowpack are to low for these compounds to be considered. Br_2 is also an oxidant for GEM according to the following reaction:

$$Hg^{\circ} + Br_2 \rightarrow HgBr_2 \quad \text{(R3)}$$

However, the rate constant for reaction (R3) is much lower (by a factor ~10^5) than the rate constants for (R1) and (R2) (Ariya et al., 2002; Goodsite et al., 2004). Since reactions (R1), (R2) and (R3) are exothermic in gas and aqueous phases (Tossel, 2003), they could occur in a dark environment if $Br^{\bullet}$ radicals or Br_2 are available.

Modeling and measurements of photolyzable bromine (Br_2, BrCl, HOBr) and bromine radicals at Alert, Canada, showed that the snowpack is a bromine source (Tang and McConnell, 1996). Foster *et al.* (2001) reported Br_2 concentrations in the SIA at Alert, Canada, that were the double of those measured in the overlying air during the sunlight period, which provides evidence for the production of Br_2 in natural snowpacks. There are now several observations suggesting that halogen chemistry may also be important at Summit: Swanson *et al.* (2007) provided evidence for production of alkyl halide in the SIA, and Sjostedt *et al.* (2007) suggested that HOx chemistry could be linked to halogen oxides at Summit Station. In the lower atmosphere, $Br^{\bullet}$ radicals are formed by Br_2 photodissociation

at wavelengths below 620 nm. Such wavelengths are available in the top centimeters of the snowpack at Summit Station (Galbavy et al., 2007). In July at Summit, Peterson and Honrath (2001) measured diel variations of ozone concentrations at a depth of 30 cm with minimum concentrations at midday, and levels close to atmospheric ones during the night. They demonstrated that only destruction by bromine radicals is sufficiently efficient to explain such rapid processes. Such ozone depletions are similar to GEM measurements we report for the sunlit zone both during summer and spring. We finally assume that the mechanisms involved in the destruction of GEM in the sunlit snow (from the surface to ~60 cm depth) are similar to the ones happening during AMDEs and ODEs in the polar atmosphere during spring, as previously suggested (Ferrari et al., 2004b): GEM is actively converted to its oxidized form Hg(II) when solar irradiation is strong enough to produce $Br^{\cdot}$ by the photolysis of Br_2.

Deeper, the snowpack may also act as a source of Br_2, even if there is no light. Oum *et al.* (1998) reported laboratory measurements suggesting that the oxidation of Br^- ions by ozone at the surface of the snow crystals could produce Br_2 in the dark. These authors proposed the following reactions:

$$O_3 + Br^- \rightarrow BrO^- + O_2 \quad \text{(R4)}$$

$$BrO^- + H^+ \rightarrow HOBr \quad \text{(R5)}$$

$$HOBr + H^+ + Br^- \rightarrow Br_2 + H_2O \quad \text{(R6)}$$

This mechanism is consistent with field observations reported before the polar sunrise at Alert by Foster *et al.* (2001). These authors reported the simultaneous depletion of ozone and production of Br_2 in the SIA. Recently, Helmig *et al.* (2007a) reported O_3 measurements in the SIA at Summit from April to June 2004. These authors did not observed any ozone destruction in the SIA during the polar night (beginning of April) but they did not investigated ozone below a depth of 60 cm. Deeper measurements are necessary to conclude whether or not dark ozone oxidation occurred during this period of the year. On the other hand, they reported permanent minimum ozone levels at a depth of one meter for June. Such a decrease in concentration with depth cannot be explained by diffusion or sampler-induced advection. Considering that the actinic flux is null at this depth in the Summit snowpack (Galbavy et al., 2007), dark destruction of ozone in the SIA must be occurring. We assume that such dark oxidation reported for O_3 at Alert by Foster *et al.* (2001) also occurred in the SIA at Summit Station according to the mechanisms described previously (R4-R5-R6). This destruction of ozone is a source of Br_2, which becomes available for GEM oxidation in the SIA via reaction (R3).

More measurements during different seasons are now necessary to better understand the dark chemical processes involving both ozone and GEM. During summer 2005, we did not

observe dark destruction of GEM directly, but rather diffusion of GEM produced in the sunlit snow through deeper layers. Sampling-induced artifacts could have also hidden this process.

3.4.4.2. GEM production in the snowpack

GEM photo-production in the shallow firn was observed both during spring and summer, from the top surface to a depth of ~60 cm where light could penetrate. GEM production processes were much more active relative to oxidation during the summer rather than during spring. GEM production was previously reported in interstitial air of both polar (Dommergue et al., 2003b; Ferrari et al., 2004b) and mid-latitude snowpacks (Amyot et al., 2004; Faïn et al., 2007). Most authors assumed that such production is the result of direct photodissociation of Hg(II) complexes. This reduction mechanism was also observed in water solutions (Xiao et al., 1994) and was suggested to occur in snow (Lalonde et al., 2002; Lalonde et al., 2003). GEM could also be produced by the reduction of Hg(II) complexes by photochemically produced compounds. Hydroperoxyl radical ($HO_2^{\bullet}$) was proposed as a potential reductant of Hg(II) in liquid water (Lin and Pehkonen, 1999b). This hypothesis has to be considered carefully, since a recent study based on thermodynamic considerations showed that reduction of Hg(II) by $HO_2^{\bullet}$ radicals should be of minor importance (Gardfeldt and Jonsson, 2003). Sjostedt *et al.* (2007) reported the first measurements of peroxy radicals above the Summit snowpack. The majority of $HO_2^{\bullet}$ radicals in the SIA are generated via the photolysis of O_3, H_2O_2, HONO and CH_2O. Thus $HO_2^{\bullet}$ concentrations exhibit a diel pattern with maximum values at midday, but levels above zero at night. Humic acids may also play a central role in the degradation of Hg(II) molecules by producing reactive species. These mixtures of organic macromolecules can transfer electrons to species adsorbed on their surfaces when irradiated over broad spectral regions.

Laboratory flux chamber measurements indicated that GEM is first driven by solar radiation (especially UVA and UVB radiation), and then could be enhanced when liquid water is observed in the snowpack (Dommergue et al., 2007; Faïn et al., 2007). Global irradiation and air temperatures were higher during summer 2005 as compared to spring 2006: the evolution of these two environmental parameters from spring to summer favored an increase in the photo-production processes of GEM. Higher atmospheric GEM concentrations measured during summer (~1.8 ng m^{-3}) as compared to spring background levels (~1.6 ng m^{-3}) could be the result of GEM emission from the snowpack to the atmosphere.

Our 2005 data showed an increase in the mean GEM concentration with depth, and a maximum was measured at a depth of 120 cm. This could be explained by sampler-induced advection from concentrated layers located close to the surface. However, dark production of GEM could also occur, as previously reported from snow samples collected in a mid-

latitude snowpack (Lalonde et al., 2003), inside an alpine snowpack (Faïn et al., 2007) and inside an arctic snowpack (Ferrari et al., 2004b).

3.4.5. Seasonal variations of GEM concentration

Environmental parameters such as irradiation and temperature, as well as the snow and the snow air compositions, evolved from spring to summer and led to a change in the relative importance of both GEM destruction and GEM production mechanisms in the SIA at Summit. However, we observed mean GEM concentrations in the SIA that were lower during spring and higher during summer than the atmospheric level. This suggests that GEM concentrations, up to a depth of three meters in the SIA, could exhibit a yearly variation with low concentrations during spring and higher concentrations during summer. However, no measurements were available for winter time. Using GEM concentrations collected from 15 to 30 meters depths and diffusion modeling, we first investigated if any seasonal variations in GEM concentrations close to the surface could affect GEM levels in the deep firn air, thereby affecting the long-term record that is represented by the deep firn air. We then characterized the mean value and the amplitude of the seasonal variation expected in the shallow firn.

3.5. GEM in the firn air

3.5.1. Do chemical processes exist in the deep firn air?

GEM concentrations measured at 15, 25 and 30 meters depths in the firn were respectively 1.78±0.17 ng m^{-3} (n=6), 1.68±0.08 ng m^{-3} (n=2) and 1.70±0.17 ng m^{-3} (n=6). These measurements were taken at depths too high to be significantly impacted by sampler-induced air flow from the snow surface down to these levels; rather, these concentrations represent interstitial air from the nearest permeable layer. These values are all close to the atmospheric level of ~1.65 ng m^{-3}. As discussed in section 3.4.2., dark destruction of GEM was occurring in the SIA close to the surface. Such processes obviously do not exit in the firn at depths of 15 to 30 meters, because the GEM concentrations observed are not null. However, the temperature at both 15 and 2 meter depths are similar during spring, and close to the mean annual temperature of the site (i.e. ~-32°C). We assume that the source of Br_2 required for dark GEM destruction no longer exists in the firn air at a depth of 15 meters and below. To our knowledge, measurements of ozone concentrations have never been reported for deep polar firn air, but O_3 is a rather reactive gas which is not preserved in the air bubbles trapped in ice cores. The sinks of ozone are multiple, in the sunlit snow as well as in dark conditions. The atmospheric sources of ozone are much more limited and always require solar radiation. Thus, we suggest that the entire firn air column from a depth of 15 meters to

the bottom could exhibit null concentrations of ozone, and consequently null Br_2 concentrations, an oxidant for GEM in dark conditions.

3.5.2. Firn structure and modeling

Figure 8 presents a conceptual model of the firn at Summit Station. We can think of the firn as having three primary zones: the chemical zone (CZ), the diffusion zone (DZ) and the lock-in zone. The chemical zone extends from the surface to 2.7 meters (z_C) and GEM levels within this zone are determined by both chemical and physical processes. These are discussed in detail in the previous section. Daily variations of GEM concentrations in the near-surface snow air lead to bi-directional fluxes between the shallow firn and the lower atmosphere. The diffusion zone extends from the bottom of the chemical zone to the top of the lock-in zone, and is comprised of an openly porous and permeable matrix in which the air's composition is determined solely by physical processes (as shown in sect. 3.5.1., there is no chemical alteration of GEM below z_C). The diffusion zone ends at the top of the lock-in zone (z_D). Within the lock-in zone, impermeable winter layers prevent the vertical diffusion of air, but persistent open porosity in the summer layers allows the extraction of samples (Martinerie et al., 1992). At still-greater depths, when the overburden is sufficient, all pores become closed and air can no longer be extracted. This defines the firn-ice transition.

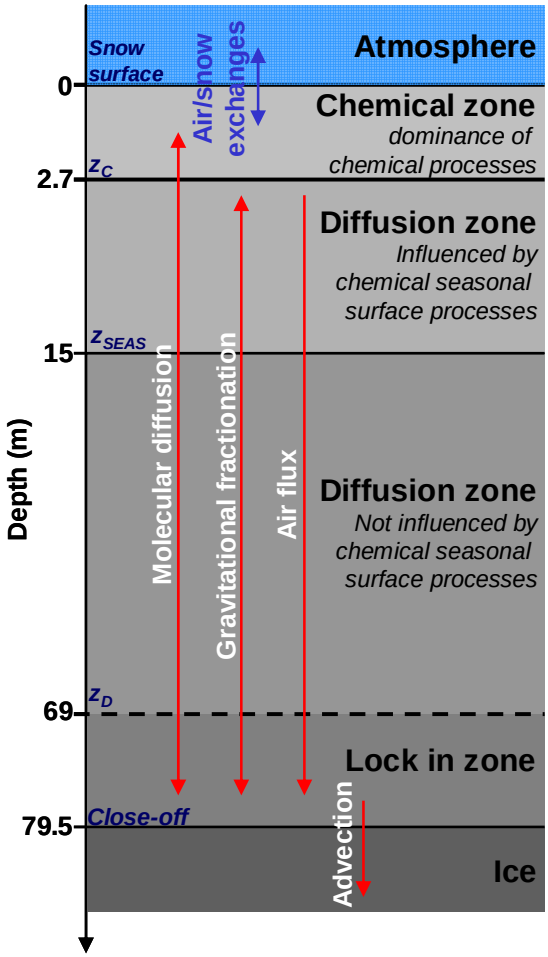


Figure 8. Schematic view of the firn at Summit Station. Chemical processes involving GEM were observed in the Chemical Zone close to the surface. Below, the Diffusion Zone is characterized by physical transport mechanisms of GEM.

We used a 1-D forward model developed by Rommelaere *et al.* (1997) to understand how the variations of GEM concentrations occurring in the chemical zone could influence the GEM levels recorded in the air of the diffusion zone. Diffusion zone processes taken into account to simulate GEM transport were molecular diffusion, gravitational fractionation, and a downward air flux due to bubble closure sequestering air from open pores (see Fig. 8). This sequestered air must be replaced by air coming from the upper part of the firn, thus creating a downward flux. Surface temperature and accumulation rate were set to their present day values and assumed to be constant throughout the model run. We used firn structure parameters (density, open and closed porosity) from EUROCORE drilling (Schwander et al., 1993). Free-air diffusivity of GEM is given by Eq. (1) while Eq. (2) gives the diffusivity of GEM within the firn (i.e. D_{eff}, see sect. 3.4.3). D_{eff} depends on the firn tortuosity τ which increases progressively with depth. A null value of $1/\tau$ at the top of the lock-in zone means that diffusion ceases at this depth. In short, the GEM effective diffusivity

decreases from the snow surface value to zero at the close-off. We used tortuosity data reconstructed from CO_2 record to determine the GEM D_{eff} profile at Summit. See Fabre *et al.* (2000) for a more complete description of the method.

3.5.3. Age distributions

Due to transport processes, the firn air at a given depth is not characterized by a single age, but by a distribution of ages (Schwander et al., 1993; Trudinger et al., 2002). We used our diffusion model to generate age distributions G(z,t) of GEM. This approach has been used in various studies for a variety of gases with seasonal atmospheric cycles (Trudinger et al., 2002; Montzka et al., 2004; Assonov et al., 2007). The distribution for depth z represents the relative contribution of different ages, where $\sum G(z,t) \equiv 1$. The age distributions at the depths of 30 m, 40 m, 50m, 60 m, 69 m and 70 m are shown in Fig. 9.

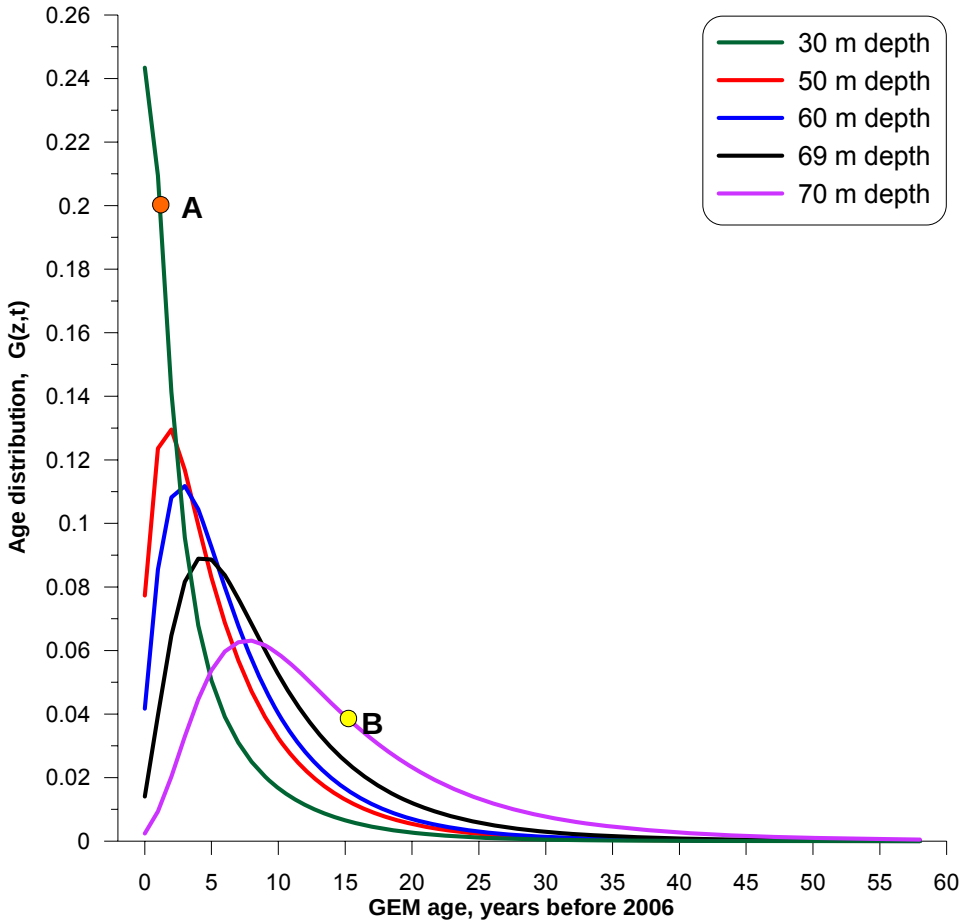


Figure 9. GEM age distributions modeled at Summit Station indicating the percentage of the air with a given age for different depths in the firn.

For example, point A indicates that 20% of GEM in the firn air at a depth of 30 meters was in the atmosphere 2 years ago. Point B shows that 4% of GEM at a depth of 70 meters is 15

years old. Above 70 meters, the distributions show non-zero values for the first year (for example, ~4% at a depth of 60 meters). At 70 meters and below, air is at least two years old. Consequently, the annual variations of GEM concentrations at the bottom of the chemical zone (depth z_C) cannot influence the firn air record below 70 meters. In short, GEM values below a depth of 70 meters record the annual mean concentrations of the bottom of the CZ.
For the firn air above 70 m, we have to examine to which extent GEM variations in the CZ influence the GEM concentrations that are measured deeper. Using an intuitive approach, we perceive that the amplitude of the variations of GEM concentrations in the CZ decreases as the depth increases. Indeed, GEM diffusion takes longer as the air is deeper. For a better estimate of the diffusion of GEM variations in the CZ, we can adapt our transport model using different variation scenarios. We modeled their diffusion from the bottom of the CZ into the diffusion zone and compare this data to our field measurements.

3.5.4. Downward diffusion of seasonal GEM variations

As discussed in sect. 3.4.5, GEM concentrations were stable in the atmosphere, but showed seasonal variations in the firn down to z_C (2.7 meters) due to chemical processes and transport. These variations have an influence even below the chemical zone as they diffuse downward. However, due to decreasing diffusivity of the firn with depth, the amplitude of the seasonal GEM cycle also steadily decreases with depth, vanishing completely at a depth of 70 m (see sect. 3.5.2). In order to understand the downward propagation of this seasonal signal through the diffusion zone, we simulated seven different seasonal cycles and compared them to firn-air observations between 15 and 30 m depths. The cycles we considered are shown in Fig. 10 and are composed of three distinct modes: constant concentrations close to the atmospheric background, periods with elevated GEM concentrations relative to atmospheric background and periods with depleted GEM concentrations relative to background. A constant concentration of ~1.65 ng m^{-3} at the bottom of the chemical zone will arise if there is no chemistry in the shallow firn, or if there is equilibrium between production and destruction of GEM. Concentrations higher than atmospheric values occur when production processes dominate, as we observed during summer 2005. GEM concentrations below atmospheric levels will occur when oxidation exceeds production in the shallow firn, as we observed during spring 2006. All cycles were run for 16 years with a time step of 7.3 days. The age distribution (see Fig. 9) shows that 98 % of the firn air is between 0 to 16 year old at a depth of 30 meters ($\sum_{t=0}^{16} G(30,t) = 98\%$).

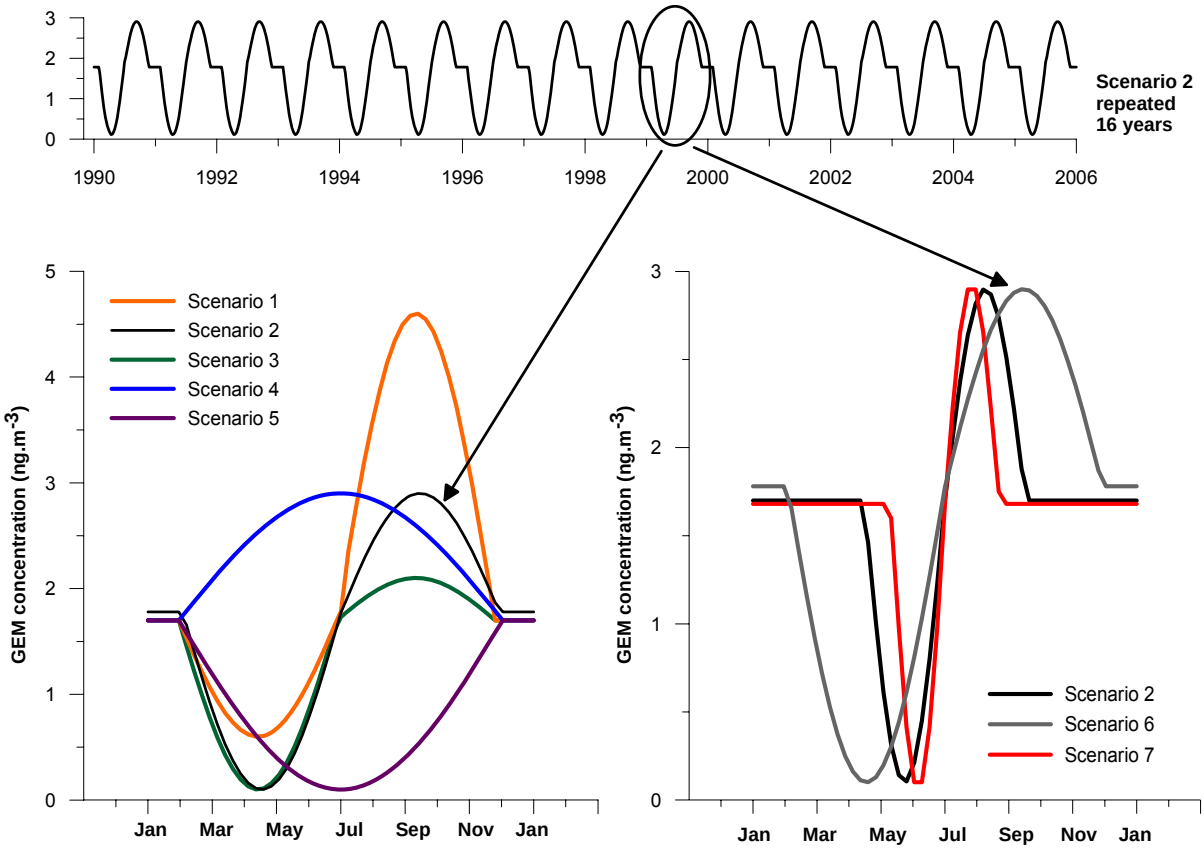


Figure 10. Annual scenarii of the evolution of GEM concentrations at the bottom of the Chemical Zone (2.7 meters depth in the snowpack). Each scenario is repeated during 16 years for diffusion in the deeper firn.

For each of the scenarios described in Fig. 10, we calculated the depth z_{SEAS} at which the amplitude of any GEM variation is less than 0.15 ng m^{-3}, the uncertainty of our GEM analyzer. These values are presented in Table 1.

Scenario	Description	Annual mean GEM concentration ($ng.m^{-3}$)	Max GEM concentration ($ng.m^{-3}$)	Min GEM concentration ($ng.m^{-3}$)	Lenght of the period with constant GEM concentrations (months)	Z_{seas} (m)	GEM concentration at Z_{seas} ($ng.m^{-3}$)
1	GEM production > GEM destruction	2.11	4.6	0.6	2	35.5	2.17
2	GEM production = GEM destruction	1.65	2.9	0.1	2	31.5	1.64
3	GEM oxidation > GEM destruction	1.37	2.1	0.2	2	28.7	1.4
4	Only GEM production	2.26	1.6	2.9	2	26.7	2.31
5	Only GEM destruction	0.94	1.6	0.1	2	26.7	0.95
2	Large annual variation	1.65	2.9	0.1	2	31.5	1.64
6	Mean annual variation	1.65	2.9	0.1	6	23.7	1.63
7	Variation expected on the field	1.65	2.9	0.1	8	15	1.57

Table 1. Characteristics of GEM diffusion in the deeper firn of the scenarii presented in Fig 6. z_D is the depth where fluctuations induced by surface scenario are lower than 0.15 ng $m.^{-3}$. We also report GEM concentration at this depth z_D.

The location of z_{SEAS} depends on both the amplitude of the GEM variations and the length of the constant concentration period (with GEM level of ~1.65 ng m^{-3}). Table 1 also includes the concentration of GEM at z_{SEAS}. Below z_{SEAS}, the GEM variations originating in the top layers of the snowpack are no longer observable. As shown by scenario 1, 2 and 3, an increase of the amplitude between maximum and minimum concentrations leads to an increase in the depth z_{SEAS}. An increase in the period with stable concentrations (of about ~1.65 ng m^{-3}) reduces z_{SEAS} (compare cycles 2, 6 and 7). As expected, for all cycles, concentrations at z_{SEAS} are close to the mean concentration at the bottom of the chemical zone. While the different trial cycles do lead to a range of values for z_{SEAS}, none has any influence on the firn air below a depth of 35 meters.

Using our observations from 15 to 30 meter depths, we are able to further constrain the shape of the seasonal GEM cycle expected at the depth z_c. We begin by assuming z_{SEAS} is at most 15 meters, since GEM concentrations were constant from 15 to 30 meter depths. To be consistent with measurements carried out in the chemical zone in both summer 2005 and spring 2006, we considered GEM concentrations at depth z_C ranging from a minimum at the beginning June (0.1 ng m^{-3}) to a maximum at the end of July (2.9 ng m^{-3}), and we adjust winter concentrations to the constant atmospheric background (i.e 1.65 ng m^{-3}). We fitted the mean annual concentration to ~1.65 ng m^{-3} to match the observed value at a depth of 15 meters, and we adjusted the length of the winter (i.e. constant concentration period) so as to not observe GEM variations deeper than 15 meters. These constraints lead to cycle 7 in Fig. 10. The expression of this cycle in the firn between z_C and 30 meters is shown in Fig. 11.

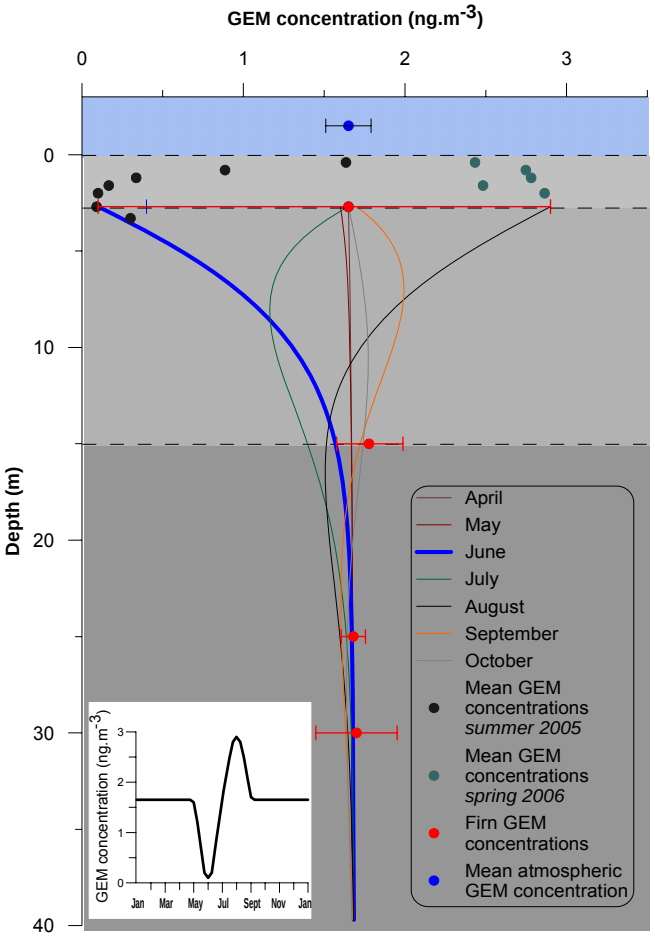


Figure 11. Diffusion from 2.7 to 30 meters depth of a seasonal variation of GEM happening at the bottom of the Chemical Zone. This annual pattern, represented in the white box, was repeated 16 years. We showed GEM profiles induced in the Diffusion Zone at different months. The blue line represents the profile expected in June, and agrees with firn data collected from 15 to 30 meters depth.

The blue line indicates the expected GEM concentration profile in June and is consistent with data collected at 3.3, 15, 25 and 30 meters. As discussed in sect. 3.4.4, production or destruction of GEM in the shallow firn can dominate, depending on season (spring vs. summer), leading to elevated or depleted GEM concentrations. The results from the model presented in Fig. 11 lead us to conclude that the annual mean concentration at a depth of 2.7 meters in the firn air at Summit Station is close to the atmospheric level. This result is of prime importance: we can interpret the signal from a depth of 15 m and the close-off solely as a record of the long-term atmospheric trend. Moreover, the shape of cycle 7 (Fig. 10) indicates that GEM chemistry in the snowpack probably occurs only during the brief period between May and September, which suggests that chemical processes involving GEM in the shallow firn could be linked to solar radiation. We assumed in this study that no photochemical processes were occurring in the SIA below 60 cm depth, according to

Galbavy *et al.* (2007). However we expect that future studies will investigate the transmission of solar irradiance deeper within the snowpack.

3.6. Implications for the transfer function

Our measurements of GEM close to the surface revealed a high variability of GEM concentrations on a daily time scale, as well as a seasonal shift in the chemical mechanisms affecting GEM levels. Daily fluctuations in GEM concentrations are too fast relative to diffusion times to influence the firn GEM record beyond a depth of ~3 m. Moreover, our modeling work showed that seasonal variations are not expressed in the deep firn. In principle, the first 70 meters of the firn could show signs of seasonality, but our best estimates of the seasonal variations of GEM lead us to expect that only the first 15 meters of the firn air contain detectable influences of shallow-firn chemistry. This implies that firn air from a depth of 15 m to the close-off has the potential to be used to reconstruct the atmospheric history of GEM over the last decades. Furthermore, the conservative nature of GEM below ~3 meters indicates that it is possible to calculate the GEM transfer function at Summit Station using more detailed information on the diffusivity of the firn between~ 3 m and the close-off.

4. Conclusion

Atmospheric Mercury Depletion Events were not observed at Summit Station during both summer 2005 and spring 2006, and are unlikely to occur, since Ozone Depletion Events have never been reported for this site. In air extracted from the snowpack between 40 and 200 cm depths, GEM concentrations showed variability at daily and seasonal time scales. Both production and oxidation of GEM were observed during spring (beginning of June) and summer (end of July), but the respective contributions of each process change with time during the season. Oxidation is the dominant mechanism during spring, and production dominates during summer. We postulate that dark oxidation chemistry can influence GEM levels in the SIA. While the shallowest firn at Summit Station acts as a source and a sink of GEM for the lower atmosphere, the deeper firn air contains a record of the evolution of atmospheric GEM concentrations since it is not perturbed by surface processes. In particular, the daily variations of GEM concentrations are too rapid to influence the firn record and the influence of seasonal variations does not extend below the first 15 meters of the firn. From a depth of 15 meters to the close-off (about ~79.5 meters at Summit Station), the firn air should provide a record of the past atmospheric GEM composition.

Acknowledgements

This research was funded by U.S. National Science Foundation Office of Polar Programs project NSF-OPP 0520445, the French PNCA program "Echanges Neige Polaire", the French Ministry of Research (A.C.I. JC 3012) and the Laboratoire de Glaciologie et Géophysique de l'Environnement (LGGE, Grenoble, France). We thank our Summit collaborators for their assistance during the field campaigns (especially Zoe Courville of Dartmouth/CRREL, Chandler Engel of UVM, and Meaghan Tanguay of Bowdoin College). The summer Summit crew, VECO Polar Resources and the Air National Guard provided logistical support during the field experiments. We thank the Danish Polar Board and Greenlandic Home Rule Government for permission to work in Greenland, and the technical staff of LGGE for help in preparing our field campaigns. Thanks are also due to Xavier Bigard and Nadine Simler who helped for the calibration of our instruments (CRSSA, La Tronche France), and to the Institute for Atmospheric and Climate Science (ETH, Zurich, Switzerland) for providing us meteorological data. Christophe Ferrari thanks the Institut Universitaire de France (I.U.F.) for helping to finance this study. In Italy this work was supported by the Consorzio per l'Attuazione del Programma Nazionale delle Ricerche in Antartide, under projects on Environmental Contamination and Glaciology. ELGA LabWater is acknowledged for providing the PURELAB Option-R and Ultra Analytic systems, which produced the ultra-pure water used in ICPMS experiments.

References

Albert, M. R.: Modeling heat, mass, and species transport in polar firn, Annals of Glaciology, 23, 138-143, 1996.

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

Albert, M. R. and Shultz, E. F.: Snow and firn properties and air-snow transport processes at Summit, Greenland, Atmospheric Environment, 36, 2789-2797, 2002.

Amyot, M., Southwork, G., Lindberg, S., Hintelmann, H., Lalonde, J. D., Ogrinc, N., Poulain, A. J. and Sandilands, K. A.: Formation and evasion of dissolved gaseous mercury in large enclosures amended with 200HgCl2, Atmospheric Environment, 38, 4279-4289, doi:10.1016/j.atmosenv.2004.05.002, 2004.

Ariya, P. A., Dastoor, A. P., Aymot, M., Schroeder, W. H., Barrie, L. A., Anlauf, K., Raofie, F., Ryzhkov, A., Davignon, D., Lalonde, J. D. and Steffen, A.: The Artic, a sink for mercury, Tellus, 56B, 397-403, 2004.

Ariya, P. A., Khalizov, A. and Gidas, A.: Reactions of gaseous mercury with atomic and molecular halogens: kinetics, product studies, and atmospheric implications, Journal of Physical Chemistry A, 106, 7310 -7320, 2002.

Aspmo, K., Gauchard, P. A., Steffen, A., Temme, C., Berg, T., Balhmann, E., Banic, C., Dommergue, A., Ebinghaus, R., Ferrari, C., Pirrone, N., Sprovieri, F. and Wibetoe, G.: Measurements of atmospheric mercury species during an international study of mercury depletion events at Ny-Alesund, Svalbard, spring 2003. How reproducible are our present methods?, Atmos. Environ., 39, 7607-7619, doi:10.1016/j.atmosenv.2005.07.065, 2005

Assonov, S. S., Brenninkmeijer, C. A. M., Jöckel, P., Mulvaney, R., Bernard, S. and Chappellaz, J.: Evidence for a CO increase in the SH during the 20th century based on firn air samples from Berkner Island, Antarctica, Atmospheric Chemistry and Physics, 7, 295-308, 2007.

Battle, M., Bender, M. L., Sowers, T., Tans, P. P., Butler, J. H., Elkins, J. W., Ellis, J. T., Conway, T., Zhang, N., Lang, P. and Clarke, A. D.: Atmospheric gas concentrations over the past century measured in air from firn at the South Pole, Nature, 383, 231–235, 1996.

Biester, H., Bindler, R., Martinez-Cortizas, A. and Engstrom, D. R.: Modeling the past atmospheric deposition of mercury using natural archives, Environ. Sci. Technol., 41, 4851-4860, doi:10.1021/es0704232, 2007.

Boutron, C. F., Vandal, G. M., Fitzgerald, W. F. and Ferrari, C. P.: A forty-year record of mercury in central Greenland snow, Geophysical Research Letters, 25, 3315-3318, 1998.

Brooks, S., Arimoto, R., Lindberg, S. and Southwork, G.: Antarctic polar plateau snow surface conversion of deposited oxidized mercury to gaseous elemental mercury with

fractional long-term burial, Atmospheric Environment, doi:10.1016/j.atmosenv.2007.05.029, 2007a.

Brooks, S., Arimoto, R., Lindberg, S. and Southwork, G.: Antarctic polar plateau snow surface conversion of deposited oxidized mercury to gaseous elemental mercury with fractional long-term burial, Atmospheric Environment, 19-32, doi:10.1016/j.atmosenv.2007.05.029, 2007b.

Butler, J. H., Battle, M., Bender, M. L., Montzka, S. A., Clarke, A. D., Saltzmank, E. S., Sucher, C. M., Severinghaus, J. P. and Elkins, J. W.: A record of atmospheric halocarbons during the twentieth century from polar firn air, Nature, 399, 749-755, 1999.

Dibb, J. E., Albert, M., Anastasio, C., Atlas, E., Beyersdorf, A. J., Blake, N. J., Blake, D. R., Bocquet, F., Burkhart, J. F., Chen, G., Cohen, L., Conway, T. J., Courville, Z., Frey, M. M., Friel, D. K., Galbavy, E. S., Hall, S., Hastings, M. G., Helmig, D., Huey, L. G., Hutterli, M. A., Jarvis, J. C., Lefer, B. L., Meinardi, S., Neff, W., Oltmans, S. J., Rowland, F. S., Sjostedt, S. J., Steig, E. J., Swanson, A. and Tanner, D. J.: An overview of air-snow exchange at Summit, Greenland: recent experiments and findings, Atmos. Environ., 41, 4995-5006, doi:10.1016/j.atmosenv.2006.12.006, 2007.

Dominé, F., Albert, M. R., Huthwelker, T., Jacobi, H.-W., Kokhanovsky, A. A., Lehning, M., Picard, G. and Simpson, W. R.: Snow physics as relevant to snow photochemistry, Atmospheric Chemistry and Physics Discussions, 7, 5941-6036, 2007.

Dommergue, A., Balhmann, E., Ebinghaus, R., Ferrari, C. and Boutron, C.: Laboratory simulation of Hg° emissions from a snowpack, Analytical and Bioanalytical Chemistry, doi 10.1007/s00216-007-1186-2, 2007.

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

Dommergue, A., Ferrari, C. P., Poissant, L., Gauchard, P.-A. and Boutron, C. F.: Diurnal cycles of gaseous mercury within the snowpack at Kuujjuarapik/Whapmagoostui, Québec, Canada, Environmental Science and Technology, 37, 3289-3297, 2003b.

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. and Xiao, Z.: International field intercomparison measurements of atmospheric mercury species at Mace Head, Ireland, Atmospheric Environment, 33, 3063-3073, 1999.

Ebinghaus, R. and Slemr, F.: Aircraft measurements of atmospheric mercury over southern and eastern Germany, Atmospheric Environment, 34, 895-903, 2000.

Engstrom, D. R. and Swain, E. B.: Recent Declines in Atmospheric Mercury Deposition in the Upper Midwest, Environmental Science and Technology, 31, 960-967, 1997.

Fabre, A., Barnola, J.-M., Arnaud, L. and Chappellaz, J.: Determination of gas diffusivity in polar firn: comparison between experimental measurements and inverse modeling, Geophysical Research Letters, 27, 557-560, 2000.

Faïn, X., Grangeon, S., Balhmann, E., Fritsche, J., Obrist, D., Dommergue, A., Ferrari, C., Cairns, W., Ebinghaus, R., Barbante, C., Cescon, P. and Boutron, C.: Diurnal production of Gaseous Mercury in the alpine snowpack before snowmelt, J. Geophys. Res., 112, D21311, doi:10.1029/2007JD008520, 2007.

Ferrari, C. P., Dommergue, A. and Boutron, C. F.: Profiles of Mercury in the snow pack at Station Nord, Greenland shortly after polar sunrise, Geophysical Research Letters, 31, L03401, doi:10.1029/2003GL018961, 2004a.

Ferrari, C. P., Dommergue, A., Skov, H., Goodsite, M. and Boutron, C. F.: Nighttime production of elemental gaseous mercury in interstitial air of snow at Station Nord, Greenland, Atmospheric Environment, 38, 2727-2735, 2004b.

Ferrari, C. P., Moreau, A. L. and Boutron, C. F.: Clean conditions for the determination of ultra-low levels of mercury in ice and snow samples, Fresenius Journal of Analytical Chemistry, 366, 433-437, 2000.

Foster, K. L., Plastridge, R. A., Bottenheim, J., Shepson, P. B., Finlayson-Pitts, B. J. and Spicer, C. W.: The role of Br2 and BrCl in surface ozone destruction at polar sunrise, Science, 291, 471-474, 2001.

Galbavy, E. S., Anastasio, C., Lefer, B. L. and Hall, S.: Light penetration in the snowpack at Summit, Greenland: part 2 nitrate photolysis, Atmos. Environ., 41, 5091-5100, doi:10.1016/j.atmosenv.2006.01.066, 2007.

Gardfeldt, K. and Jonsson, M.: Is bimolecular reduction of Hg(II) complexes possible in aqueous systems of environmental importance, Journal of Physical Chemistry A, 107, 4478-4482, 2003.

Goodsite, M. E., Plane, J. M. C. and Skov, H.: A Theoretical Study of the Oxidation of Hg° to HgBr2 in the Troposphere, Environmental Science and Technology, 38, 1772-1776, 2004.

Helmig, D., Bocquet, F., Cohen, L. and Oltmans, S. J.: Ozone uptake to the polar snowpack at Summit, Greenland, Atmos. Environ., 41, 5061-5076, doi:10.1016/j.atmosenv.2006.06.064, 2007a.

Helmig, D., Oltmans, S. J., Carlsona, D., Lamarque, J.-F., Jones, A., Labuschagne, C., Anlauf, K. and Hayden, K.: A review of surface ozone in the polar regions, Atmos. Environ., 41, 5138-5161, doi:10.1016/j.atmosenv.2006.09.053, 2007b.

Khal, J. D., Martinez, D. A., Kuhns, H., Davidson, C. I., Jaffrezo, J.-L. and Harris, J. M.: Air mass trajectories to Summit, Greenland: a 44-year climatology and some episodic events, Journal of Geophysical Research, 102, 26861-26875, 1997.

Lalonde, J. D., Amyot, M., Doyon, M.-R. and Auclair, J.-C.: Photo-induced Hg(II) reduction in snow from the remote and temperate Experimental Lake Area (Ontario, Canada), Journal of Geophysical Research, 108, doi:10.1029/2001JD001534, 2003.

Lalonde, J. D., Poulain, A. J. and Amyot, M.: The Role of Mercury Redox Reactions in Snow on Snow-to-Air Mercury Transfer, Environmental Science and Technology, 36, 174 -178, 2002.

Lamborg, C. H., Fitzgerald, W. F., O'Donnell, J. and Torgersen, T.: A nonsteady-state compartemental model of global-scale mercury biogeochemistry with interhemispheric atmospheric gradients, Geochimica Cosmochimica Acta, 66, 1105-18, 2002.

Lin, C.-J. and Pehkonen, S. O.: Aqueous free radical chemistry of mercury in the presence of iron oxides and ambient aerosols, Atmos Environ, 31, 4125-4137, 1997.

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

Lin, C.-J. and Pehkonen, S. O.: The chemistry of atmospheric mercury: a review, Atmos. Environ., 33, 2067-2079, 1999b.

Lindberg, S. E., Brooks, S., Lin, C.-J., Scott, K. J., Landis, M. S., Stevens, R. K., Goodsite, M. and Richter, A.: Dynamic Oxidation of Gaseous Mercury in the Arctic Troposphere at Polar Sunrise, Environmental Science and Technology, 36, 1245-256, 2002.

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

Lu, J. Y., Schroeder, W. H., Barrie, L. A., Steffen, A., Welch, H. E., Martin, K., Lockhart, L., Hunt, R. V., Boila, G. and Richter, A.: Magnification of atmospheric mercury deposition to polar regions in springtime: the link to tropospheric ozone depletion chemistry, Geophysical Research Letters, 28, 3219-3222, 2001.

Mann, J. L., Long, S. E., Shuman, C. A. and Kelly, W. R.: Determination of mercury content in a shallow firn core from greenland by isotope dilution inductively coupled plasma mass spectrometry, Water Air and Soil Pollution, 163, 29-32, 2004.

Martinerie, P., Raynaud, D., Etheridge, D. M., Barnola, J.-M. and Mazaudier, D.: Physical and climatic parameters which influence the air content in polar ice, Earth and Planetary Science Letters, 112, 1-13, 1992.

Massman, W. J.: Molecular diffusivities of Hg vapor in air, O2 and N2 near STP and the kinematic viscosity and thermal diffusivity of air near STP, Atmos. Environ., 33, 453-457, 1999.

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

Mason, R. P. and Sheu, G.-R.: Role of the ocean in the global mercury cycle, Global Biogeochemical cycles, 16, 1093, 2002.

Montzka, S. A., Aydin, M., Battle, M., Butler, J. H., Saltzman, E. S., Hall, B. D., Clarke, A. D., Mondeel, D. and Elkins, J. W.: A 350-year atmospheric history for carbonyl sulfide inferred from Antarctic firn air and air trapped in ice, J. Geophys. Res., 109, D22302, doi:10.1029/2004JD004686, 2004.

Oum, K. W., Lakin, M. J. and Finlayson-Pitts, B. J.: Bromine activation in the troposphere by the dark reaction of O3 with seawater ice, Geophysical Research Letters, 25, 3929-3926, 1998.

Pal, B. and Ariya, P. A.: Gas-phase HO center dot-Initiated reactions of elemental mercury: Kinetics, product studies, and atmospheric implications, Environmental Science and Technology, 38, 5555-5566, 2004.

Peterson, M. C. and Honrath, R. E.: Observations of rapid photochemical destruction of ozone in snowpack interstitial air, Geophysical Research Letters, 28, 511-514, 2001.

Planchon, F. A. M., Gabrielli, P., Gauchard, P. A., Dommergue, A., Barbante, C., Cairns, W. R. L., Cozzi, G., Nagorski, S. A., Ferrari, C. P., Boutron, C. F., Capodaglio, G., Cescon, P., Varga, A. and Wolff, E. W.: 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, doi: 10.1039/ b402711f, 2004.

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

Schroeder, W. H., Keeler, G., Kock, H., Roussel, P., Schneeberger, D. and Schaedlich, F.: International field intercomparison of atmospheric mercury measurement methods, Water Air and Soil Pollution, 80, 611-620, 1995.

Schuster, P. F., Krabbenhoft, D. P., Naftz, D. L., Dewayne Cecil, L., Olson, M. L., Dewild, J. F., Susong, D. D., Green, J. R. and Abbott, M. L.: Atmospheric Mercury Deposition during the Last 270 Years: A Glacial Ice Core Record of Natural and Anthropogenic Sources, Environmental Science and Technology, 36, 2303-2310, 2002.

Schwander, J., Barnola, J.-M., Andrie, C., Leuenberger, M., Ludin, A., Raynaud, D. and Stauffer, B.: The age of the air in the firn and the ice at Summit, Greenland, Journal of Geophysical Research, 98, 2831-2838, 1993.

Schwander, J., Stauffer, B. and Sigg, A.: Air mixing in firn and the age of the air at pore close-off, Annals of Glaciology, 10, 141-145, 1988.

Siegenthaler, U., Stocker, T., Monnin, E., Lüthi, D., Schwander, J., Stauffer, B., Raynaud, D., Barnola, J.-M., Fischer, H., Masson-Delmotte, V. and Jouzel, J.: Stable carbon cycle–climate relationship during the late pleistocene, Science, 310, 1313-1317, 2005.

Sjostedt, S. J., Huey, L. G., Tanner, D. J., Peischl, J., Chen, G., Dibb, J. E., B. Lefer, Hutterli, M. A., Beyersdor, A. J., Blake, N. J., Blake, D. R., Sueper, D., Ryerson, T., Burkhart, J. and Stohl, A.: Observations of hydroxyl and the sum of peroxy radicals at Summit,

Greenland during summer 2003, Atmos. Environ., 41, 5122-5137, doi:10.1016/j.atmosenv.2006.06.065, 2007.

Skov, H., Christensen, J., Goodsite, M., Heidam, N. Z., Jensen, B., Wahlin, P. and Geernaert, G.: 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, 2004.

Steffen, A., Schroeder, B., MacDonald, R. W., Poissant, L. and Konoplav, A.: Mercury in the Arctic atmosphere: An analysis of eight years of measurements of GEM at Alert (Canada) and a comparison with observations at Amderma (Russia) and Kuujjuarapik (Canada), Sci. Total. Environ., 342, 185-198, doi:10.1016/j.scitotenv.2004.12.048, 2005.

Swanson, A., Blake, N. J., Blake, D. R., Rowland, F. S., Dibb, J. E., Lefer, B. L. and Atlas, E.: Are methyl halides produced on all ice surfaces? Observations from snow-laden field sites, Atmos. Environ., 41, 5162-5177, doi:10.1016/j.atmosenv.2006.11.064, 2007.

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

Tossel, J. A.: Calculation of the Energetics for Oxidation of Gas-Phase Elemental Hg by Br and BrO, Journal of Physical Chemistry A, 107, 7804-7808, 2003.

Trudinger, C. M., Etheridge, D. M., Rayner, P. J., Enting, I. G., Sturrock, G. A. and Langenfelds, R. L.: Reconstructing atmospheric histories from measurements of air composition in firn, Journal of Geophysical Research, 107, 2002.

Warren, S. G., Brandt, R. E. and Grenfell, T. C.: Visible and near-ultraviolet absorption spectrum of ice from transmission of solar radiation into snow, Applied Optics, 45, 5320-5334, 2006.

Chapitre IV : Reconstruction des concentrations atmosphériques passées en mercure élémentaire gazeux

La forte réactivité observée pour Hg° dans l'air interstitiel des trois premiers mètres du névé à Summit aurait pu durablement perturber le signal enregistré dans le névé. Dans le chapitre III, nous avons discuté ces processus de surface, et montré qu'ils n'affectent pas l'enregistrement atmosphérique à long terme dans l'air du névé. Dans ce chapitre, nous utilisons le modèle de diffusion décrit dans le § II.3.2. pour reconstruire l'évolution des concentrations de ce gaz dans l'atmosphère du Groenland central, pour les dernières décennies. Après avoir optimisé et validé la paramétrisation physique du modèle, nous déterminons la fonction de transfert de Hg° pour le site de Summit. Ensuite, en nous appuyant sur nos données terrain et en utilisant une approche de Monte Carlo, nous définissons l'enveloppe des concentrations atmosphériques possibles pour le mercure élémentaire gazeux sur le dernier siècle.

IV.1. PARAMETRISATION DU MODELE DE DIFFUSION

IV.1.1. Paramètres météorologiques et propriétés physiques du névé à Summit

Hg° est caractérisé dans le modèle de diffusion par sa masse molaire (200,6 $g.mol^{-1}$) et sa diffusivité corrigée aux pression et température moyennes de Summit suivant la relation (II.4) (498,8 $m^2.an^{-1}$, pour plus de détails se reporter au § 3.4.3. de l'article du chapitre III).
Les autres paramètres à ajuster dans le modèle sont regroupés dans le tableau IV.1.:

Température moyenne du névé	241 K	Schwander *et al.* (1993)
Accumulation en surface	224 $kg.m^{-2}.an^{-1}$	Banta et McConnell (2007)
Profondeur du close-off	81,4 mètre	Cette étude
Densité au close-off	0,846 $g.cm^{-3}$	D'après Schwander *et al.* (1993)
Epaisseur de la couche convective	1 mètre (testée entre 1 et 4 mètres)	Cette étude

Tableau IV.1. Caractéristiques du site de Summit nécessaires pour paramétrer le modèle de diffusion de l'air dans le névé.

Les données météorologiques de surface, température et accumulation, sont connues dans la littérature. En ce qui concerne l'accumulation, Banta et McConnell (2007) précisent que sur les dernières 250 années, l'accumulation au site de Summit a fluctué autour de sa valeur moyenne de 224 $kg.m^{-2}.an^{-1}$ avec un écart type de 50 $kg.m^{-2}.an^{-1}$. La profondeur du close-off a été choisie à 81,4 mètres, puisque la profondeur maximale à laquelle le névé a pu être pompé au printemps 2006 a été 81 mètres, et en juin 2007 81,25 mètres.

L'épaisseur de la couche convective a été fixée à un mètre, comme dans le cas de l'étude réalisée au LGGE sur l'air du névé à NorthGRIP, mais nous avons testé l'influence d'une augmentation de ce paramètre jusqu'à une valeur de quatre mètres (cf. § suivant). Les mesures en $\delta^{15}N$ réalisées en même temps que celles de Hg° en mai 2006 (figure IV.1) confirment que la couche convective à Summit est aujourd'hui de faible épaisseur. La notation « δ » exprime la différence d'abondance entre deux espèces en ‰, sous forme de déviation vis-à-vis d'un standard :

$$\delta^{15}N = \left[\left(N^{15}_{\text{échantillon}} / N^{16}_{\text{échantillon}} \Big/ N^{15}_{\text{Standard}} / N^{16}_{\text{Standard}} \right) - 1 \right] \times 1000 \quad \text{(IV.1)}$$

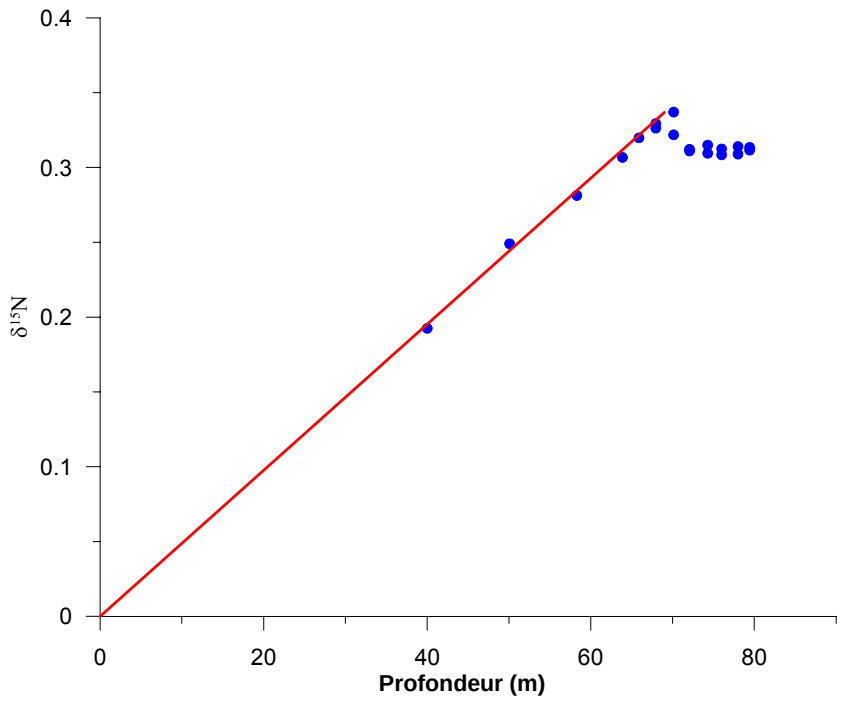


Figure IV.1. Evolution du $\delta^{15}N$ dans l'air du névé à Summit. Les mesures sont représentées par les points bleus, la droite rouge représente l'équilibre hydrostatique pour ce gaz.

La composition en $\delta^{15}N$ peut être considérée comme constante pendant les dernières décennies. En conséquence, les variations de concentrations observées dans le névé (cf. figure IV.1) sont dues uniquement à des processus physiques de transport dans le névé. La

rupture nette visible à 69 mètres de profondeur sur le profil de $\delta^{15}N$ met en évidence la transition entre la zone de diffusion et la zone de fermeture des pores. Le taux d'accumulation à Summit est suffisamment faible pour que le flux de transport (ou courant d'air) dans le névé soit négligeable devant le flux gravitationnel (Arnaud, 1997). Les mesures de $\delta^{15}N$ s'accordent effectivement bien avec la droite définie par l'équation d'équilibre hydrostatique pour ce gaz (cf. figure IV.1). Le fractionnement isotopique lié à la gravitation ne commence que lorsqu'on a quitté la zone convective, où le brassage permanent de l'air le rend impossible. Le bon accord entre les mesures de $\delta^{15}N$ et la droite d'équilibre hydrostatique suggère donc une faible épaisseur pour la couche convective. Finalement, le $\delta^{15}N$ nous renseigne d'une part sur la profondeur de la zone de fermeture, où l'on passe progressivement d'un régime de transport diffusif à un régime de transport dominé par l'advection, et d'autre part sur l'épaisseur de la zone convective en surface qui est au maximum de quelques mètres. Cette dernière observation est cohérente avec les travaux passés réalisés sur le site de NorthGRIP.

Plusieurs approches, évoquées dans le chapitre II, sont envisageables pour déterminer les profils de densité et de porosité fermée: l'utilisation de modèles, les mesures directes sur la carotte issue du trou de forage, ou encore l'utilisation de données déjà publiées. Lors de notre opération de terrain en juin 2006, la carotte n'a pas été conservée : aucune mesure directe n'était donc possible pour la densité et la porosité. Cependant, les campagnes de pompage d'air du névé ont été nombreuses au Groenland, et le site même de Summit a déjà été étudié dans le cadre du programme européen EUROCORE (1991). Nous avons utilisé le profil de densité proposé par Schwander *et al.* (1993) pour l'interprétation et la modélisation des données du projet EUROCORE. Ce profil de densité a été obtenu grâce au modèle empirique de Herron et Langway (1980) validé par des mesures directes. On peut raisonnablement considérer que le profil de densité n'a pas changé depuis EUROCORE. La densité au close-off est alors la densité donnée par Schwander *et al.* (1993) à 81,4 mètres de profondeur (voir la table IV.1).
Le profil de porosité fermée a, quant à lui, été déterminé par la relation (II.5) (Goujon *et al.*, 2003), particulièrement adaptée à notre étude puisqu'elle a été entre autres validée avec les données expérimentales du forage d'EUROCORE. Sur la figure IV.2., sont présentés les profils de densité et porosité utilisés.

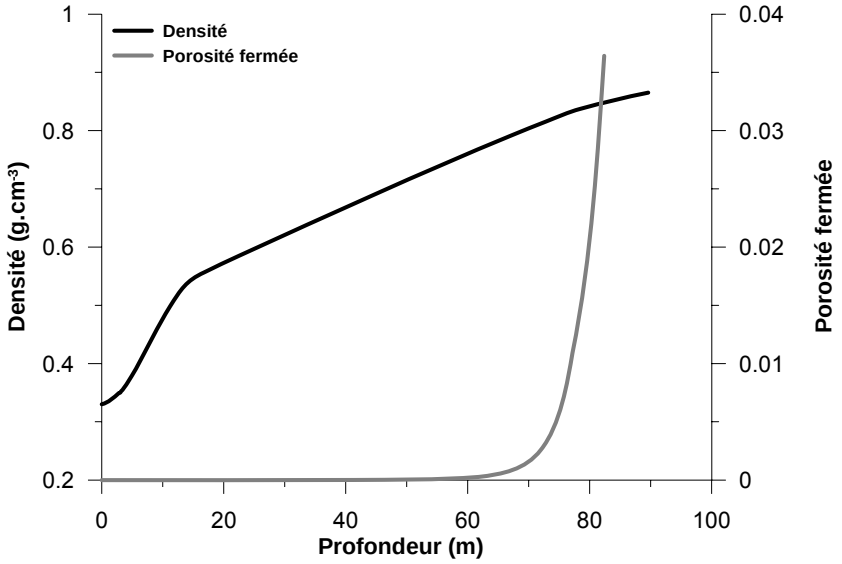


Figure IV.2. Densité (courbe noire) et porosité fermée (courbe grise) en fonction de la profondeur, Summit.

L'inflexion du profil de porosité fermée à 69 mètres correspond à la transition entre la zone de diffusion et la zone de fermeture.

IV.1.2. Reconstruction du profil de tortuosité

La reconstruction du profil de tortuosité, qui permet de déterminer la diffusivité effective du mercure à toute profondeur entre la surface et le close-off, est la paramétrisation la plus délicate. Elle s'appuie sur le profil de CO_2 mesuré dans le névé, et dont l'évolution atmosphérique est connue. L'évolution atmosphérique des concentrations en CO_2 pendant le dernier siècle est présentée sur la figure IV.3.a. Avant 1985, les valeurs sont reconstruites à partir de l'enregistrement dans le névé névé de DE08 (Antarctique), ces valeurs sont ensuite calées sur les mesures de Mauna Loa (Hawaï), utilisées de 1958 à 1980, et enfin cet ensemble est de nouveau recalé pour s'ajuster sur les concentrations d'Alert (Arctique canadien) utilisées de 1980 à 2006. Les calages successifs permettent de s'affranchir des gradients latitudinaux de concentration.

Un profil de tortuosité déterminé lors des mesures EUROCORE est disponible (Schwander *et al.*, 1993). Cependant, son utilisation directe dans le modèle de diffusion avec le scénario atmosphérique du CO_2 n'a pas permis de reproduire les concentrations dans le névé. On peut noter que Schwander *et al.* (1993) rapportent pour EUROCORE une profondeur maximale de pompage de 79,6 mètres, alors qu'en 2007, l'air du névé a pu être prélevé jusqu'à 81,25 mètres de profondeur. Deux approches ont donc été suivies pour reconstruire

un profil de tortuosité adapté à notre site. La première a consisté à réaliser un ajustement empirique du profil de tortuosité d'EUROCORE par essais erreurs, jusqu'à réussir à reproduire les mesures en CO_2 du névé. Cette approche a été utilisée dans un certains nombre d'études (e.g. Aydin *et al.*, 2004; Montzka *et al.*, 2004) et les résultats qu'elle a apporté seront donnés sur les figures IV.4 et IV.5. La seconde approche, présentée dans le chapitre II (cf. § II.3.2.4), est modélisatrice et plus rigoureuse. Elle utilise le modèle de diffusion (Rommelaere *et al.*, 1997) dans son fonctionnement inverse. Les concentrations en CO_2 atmosphérique et dans le névé en deviennent les contraintes, et le profil de tortuosité le paramètre libre à ajuster. Cette dernière approche permet de quantifier l'incertitude associée à la précision des mesures sur le terrain.

Suite à des problèmes de terrain qui seront évoqué dans le § IV.2.1, nous avons obtenu au printemps 2006 un profil de CO_2 de mauvaise qualité. Nous avons donc utilisé pour l'ensemble de ce travail les données CO_2 obtenues par Jeff Severinghaus pendant la campagne de juin 2007. Sur la figure IV.3.b sont représentées les concentrations en CO_2 dans le névé mesurées et modélisées.

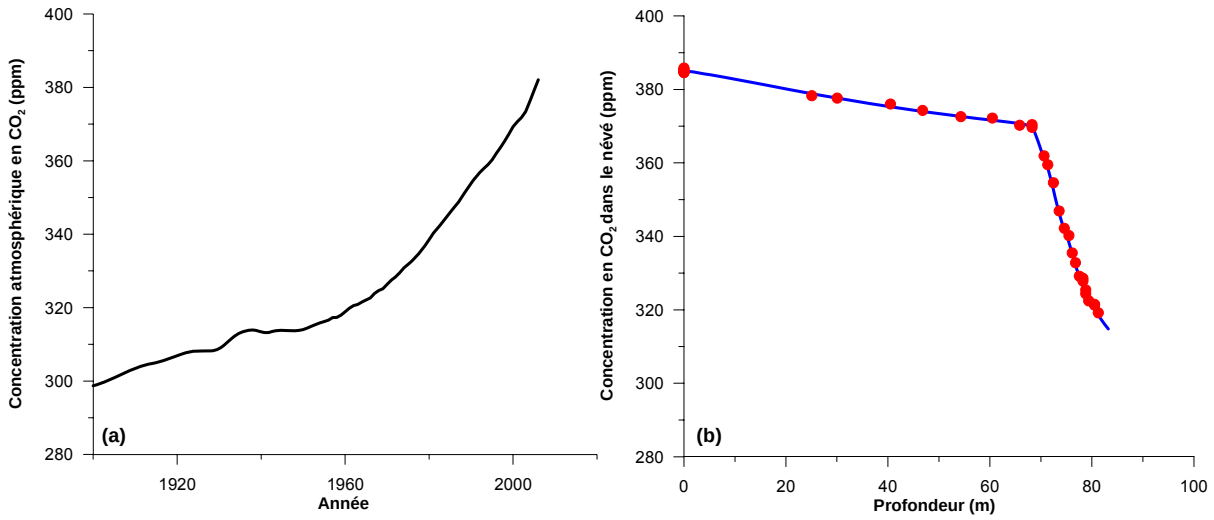


Figure IV.3. Scénario atmosphérique pour le CO_2 recalé sur les mesures récentes d'Alert (Arctique canadien) (a) et données CO_2 mesurées (points rouges) et modélisées (courbe bleu) dans le névé de Summit avec le profil de tortuosité optimisé par méthode inverse (b).

Le profil de tortuosité, défini par cet ajustement entre données mesurées et modélisées pour le CO_2, est représenté en fonction de la porosité ouverte sur la figure IV.4. (courbe bleue). Cette représentation met en évidence l'épaisseur de la zone de fermeture des pores, où la tortuosité est quasi nulle, alors qu'il existe encore une porosité ouverte non négligeable. Ainsi, les gaz ne diffusent plus dans la zone de fermeture mais l'air peut quand même y être pompé. C'est donc la zone du névé la plus riche en informations. La transition vers la zone

de fermeture est également bien visible par la rupture de pente du profil de CO_2 (figure IV.3.b).

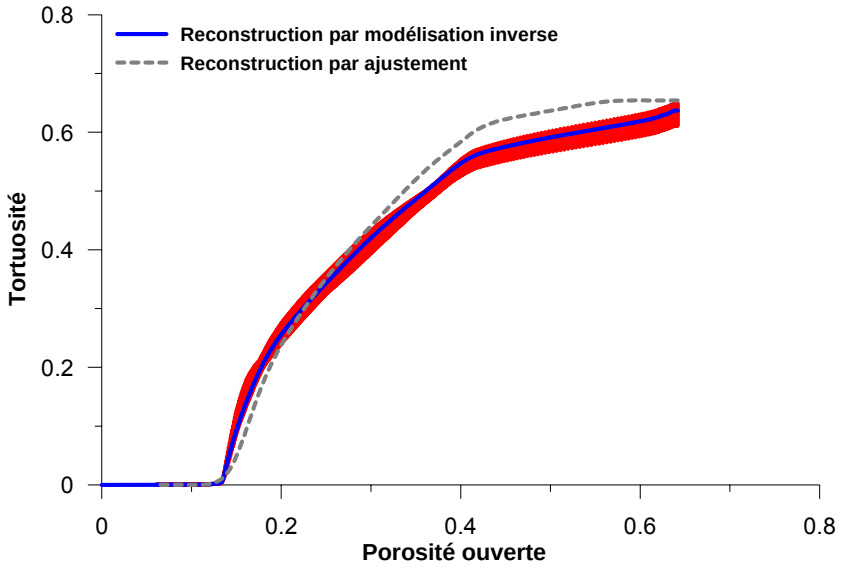


Figure IV.4. Tortuosité reconstruite à partir des profils atmosphérique et dans le névé pour le CO_2, en fonction de la porosité ouverte pour le site de Summit (courbe bleue). L'enveloppe rouge représente l'incertitude sur la tortuosité entrainée par l'incertitude analytique de ± 2 ppm des mesures CO_2.

La figure IV.4. montre également une évaluation de l'incertitude sur la reconstruction de la tortuosité due à l'imprécision de ± 2 ppm sur les mesures du CO_2. Les mesures de CO_2 sont artificiellement bruitées (bruit gaussien avec σ = 2 ppm), puis sont utilisées pour reconstruire un profil de tortuosité. L'enveloppe proposée en rouge correspond aux limites de vingt reconstructions réalisées à partir de différents profils bruités de CO_2 dans l'air du névé.

Les profils correspondant aux limites de l'enveloppe (dessinées par les valeurs maximales et minimales de l'ensemble des profils modélisés en chaque point du névé) ont été utilisés dans le modèle de diffusion avec plusieurs gaz de référence qui seront présentés au paragraphe suivant. Aucune différence significative n'a été visible sur les sorties de modèle, montrant ainsi que l'incertitude sur la tortuosité reconstruite avec les données de CO_2 (et une incertitude de ± 2 ppm sur les mesures névé) n'est pas un paramètre critique de notre modélisation. On peut aussi choisir de représenter la diffusivité effective du CO_2 en fonction de la profondeur puisque tortuosité et diffusivité effective du CO_2 sont deux informations équivalentes ($D_{eff}(z) = \gamma(z) \times D_{(T,P)}^{Surface}$, cf. § II.3.2.4). La seconde met bien en évidence les valeurs nulles de la diffusivité effective dans la zone de fermeture (cf. figure IV.5).

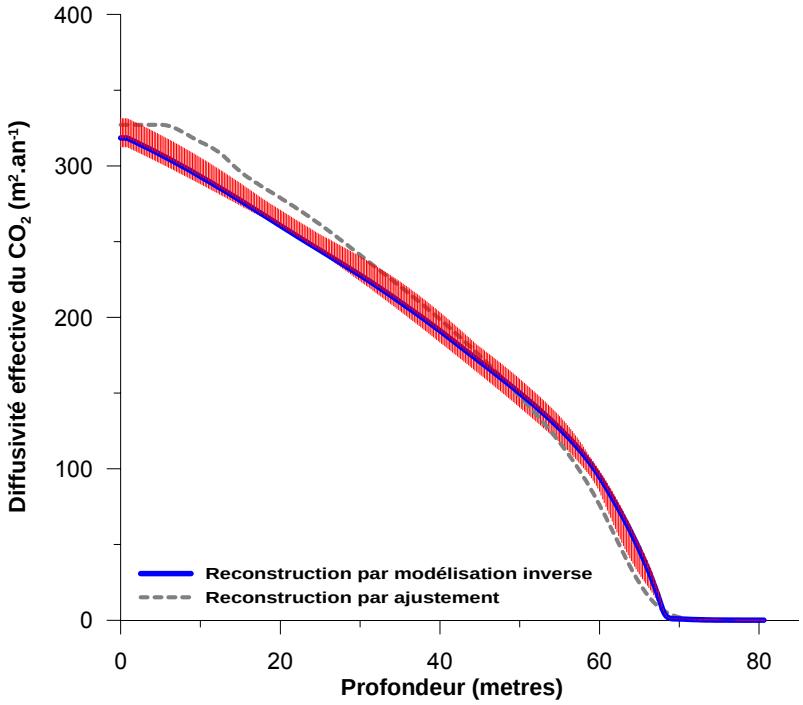


Figure IV.5. Diffusivité effective du CO_2 reconstruite à partir des profils atmosphérique et dans le névé pour le CO_2, en fonction de la porosité ouverte pour le site de Summit.

Enfin, nous avons étudié la sensibilité de la reconstruction de la tortuosité au paramètre d'épaisseur de la couche convective de surface, que nous avons fait varier entre 1 et 4 mètres. Des valeurs plus élevées sont peu probables compte tenu du profil de $\delta^{15}N$ observé (figure IV.1). Les profils de tortuosité obtenus sont présentés sur la figure IV.6.

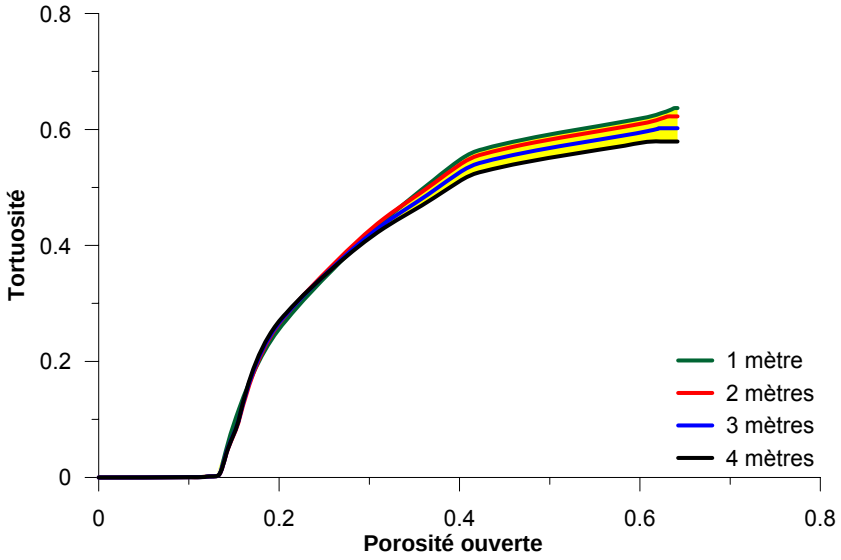


Figure IV.6. Influence de l'épaisseur de la couche convective de surface sur la reconstruction du profil de tortuosité à Summit.

On constate qu'une variation de l'épaisseur de la couche convective entre 1 et 4 mètres amène une faible évolution de la tortuosité pour des valeurs de porosité ouverte supérieures à 0,3. En d'autres termes, une telle variation ne perturbe le névé que très légèrement, dans la zone diffusive au dessus de la profondeur de 35 mètres. L'utilisation du modèle de diffusion paramétré avec une épaisseur de couche convective variant entre 1 et 4 mètres donne pour des gaz de référence (qui seront décrits dans le paragraphe suivant) des profils de concentrations dans le névé sans différences significatives.

IV.1.3. Validation de la paramétrisation

Une validation de la paramétrisation du modèle de diffusion est possible si on dispose d'espèces gazeuses dont les concentrations ont été mesurées dans le névé à Summit, et dont les évolutions atmosphériques sont connues. Parmi ces espèces, le méthane (CH_4) permet une validation solide, car son évolution atmosphérique est mesurée avec précision (figure IV.7.a). Cette évolution est une combinaison de mesures instrumentales directes depuis 1978, complétées par des analyses de glace polaire (Etheridge *et al.*, 1998). Elle a de plus été validée précisément pour le Groenland central dans le cadre du projet Cryostat : le modèle direct de diffusion (Rommelaere *et al.*, 1997) a permis de la confronter avec succès à l'enregistrement du névé de NorthGRIP, un site localisé à quelques centaines de kilomètres au nord de Summit (un forage profond et des mesures dans l'air du névé y ont été réalisés entre 1996 et 2003). Sur la figure IV.7.b sont reportées les mesures terrain et le profil modélisé pour le méthane pour le site de Summit : l'accord entre mesures et modèle est satisfaisant avec un écart moyen de 0,7% et un écart maximal de 2%.

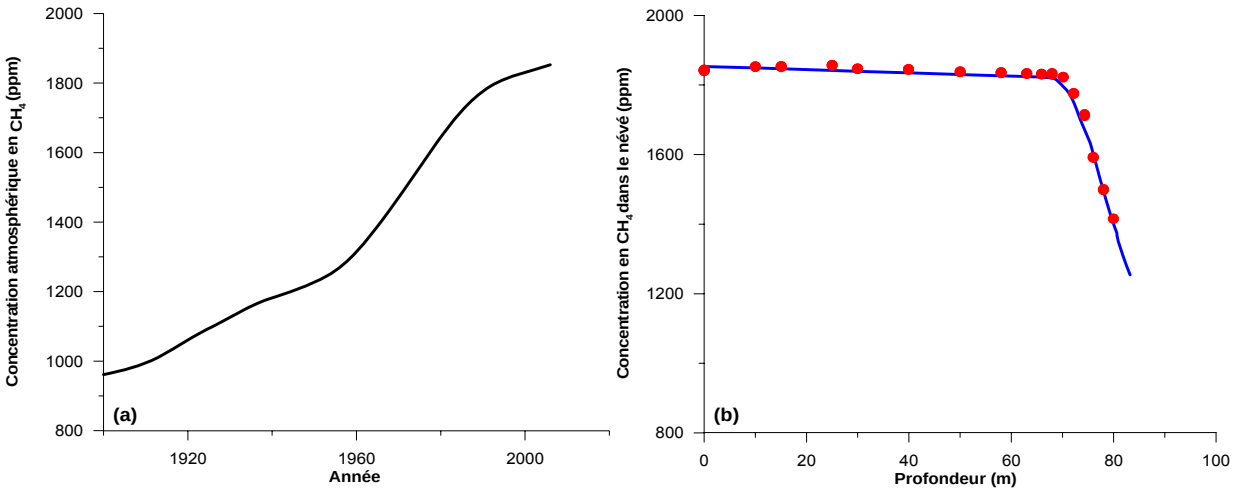


Figure IV.7. Scénario atmosphérique pour le CH_4 validé dans le carde de Cryostat pour le Groenland central (a) et données CH_4 mesurées (points rouges) et modélisées (courbe bleue) dans le névé de Summit pour avec la paramétrisation de la tortuosité présentée dans le § IV.1.2 (b).

Nous nous sommes ensuite appuyés sur des résultats non publiés du projet européen Cryostat (Patricia Martinerie, *communication personnelle*, 2007), dont l'un des objectifs est la reconstruction sur le dernier siècle des concentrations atmosphériques de différents hydrocarbures halogénés d'origine anthropique. La figure IV.8 présente l'approche de Cryostat:

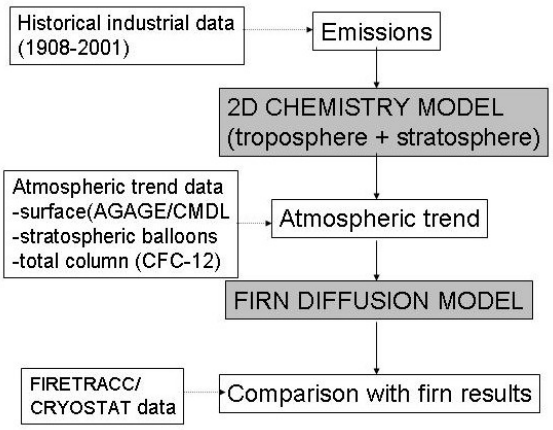


Figure IV.8. Utilisation d'un modèle global 2D de chimie atmosphérique (Brasseur *et al.*, 1990; Martinerie *et al.*, 1995) et d'un modèle de diffusion (Rommelaere *et al.*, 1997) pour reconstruire les scénarios d'émission et les évolutions atmosphériques d'hydrocarbures halogénés. Etude réalisée dans le cadre du programme européen Cryostat.

Les évolutions atmosphériques ont été reconstruites à partir de scénarios d'émissions utilisés pour contraindre un modèle global de chimie atmosphérique (intégrant troposphère et stratosphère). Ces reconstructions ont été ensuite calées sur les données instrumentales plus ou moins nombreuses suivant l'espèce considérée. Ces ajustements (de 0 à 8%) sont cohérents avec les incertitudes connues sur le cycle atmosphérique de ces espèces. Enfin, elles ont été confrontées aux enregistrements de plusieurs névés, sur les sites de NorthGRIP et Devon Island (Arctique), Dôme Concordia, Dronning Maud Land et Berkner (Antarctique).

Nous avons utilisé les sorties validées du modèle de chimie aux latitude et longitude du site de NorthGRIP, proche de Summit pour les hydrocarbures halogénés suivants : CH_3CCl_3, CFC-11, CFC-113 et CCl_4. Les scénarios d'évolution atmosphérique de ces espèces ont été utilisés comme entrées dans notre modèle de diffusion afin de reproduire les mesures des échantillons de gaz prélevés à Summit au printemps 2006 (analyses réalisées par Steve Montzka à la NOAA, Boulder, Etats-Unis). Tous sont des gaz d'origine anthropique et on observe depuis quelques années grâce à la mise en place de législations au niveau

international (Protocole de Montréal, 1987) une baisse de leurs concentrations atmosphériques. Cette baisse est cependant lente car les temps de vie de ces gaz dans l'atmosphère sont longs.

Pour valider la paramétrisation de notre modèle de diffusion au site de Summit, CH_3CCl_3 est l'espèce la plus intéressante car la forme de son profil de concentrations dans le névé est la même que celle du profil de Hg°. Ces deux gaz présentent des profils en cloche, avec un maximum à 70 mètres pour CH_3CCl_3 et à 78,5 mètres pour Hg° (le profil de Hg° dans le névé sera décrit plus amplement dans le § IV.2.2). La figure IV.9 présente les scénarios atmosphériques de CH_3CCl_3 modélisés à différentes latitudes dans le cadre de Cryostat, et les mesures atmosphériques de ce composé réalisées par le réseau CMDL.

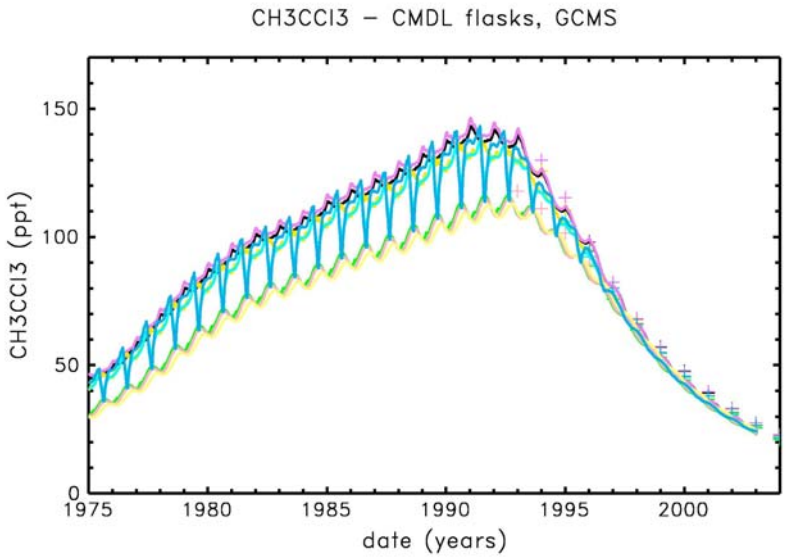


Figure IV.9. Reconstruction des évolutions atmosphériques en CH_3CCl_3 par le modèle 2D utilisé dans le programme Cryostat (lignes) et mesures de ce gaz par le réseau CMDL (croix). Les couleurs correspondent à différents sites : Alert 81° N (noir), Barrow 71,3°N (violet), Niwot Ridge 40,1 °N (orange), Mauna Loa 19,5°N (turquoise), Cap Kumukahi 19,5°N (bleu), Samoa 14,3°S (vert), Cap Grim 40,7°S (rose) et Pole Sud 90°S (jaune).

Il existe en effet deux réseaux de mesure qui s'intéressent entre autres aux hydrocarbures halogénés sur de nombreux sites à des latitudes et longitudes variées : les réseaux CMDL et AGAGE. Les scénarios atmosphériques modélisés dans le programme Cryostat sont calés sur les mesures d'AGAGE, mais tous les gaz prélevés dans le névé à Summit en juin 2006 ont été analysés selon les procédures CMDL. Depuis une dizaine d'année, CH_3CCl_3 est mesuré en continu sur huit sites du réseau CMDL (cf. légende de la figure IV.9). Nous avons donc comparé les séries de mesures CMDL (moyennées annuellement) et les résultats du

modèle de chimie sur ces sites répartis à toutes les latitudes entre Pôle Sud et Alert. Les mesures CMDL se sont révélées en moyenne ~15% plus élevées que les résultats du modèle, et cela quelque soit la latitude et l'altitude du site considéré. Cet écart est visible sur la figure IV.9.

L'évolution des concentrations atmosphériques pour CH_3CCl_3 aux latitude et longitude de NorthGRIP a donc été corrigée de 15% (cf. figure IV.10.a). Nous reportons sur la figure IV.10.b le profil de concentrations obtenu dans le névé de Summit à partir de l'évolution atmosphérique corrigée de CH_3CCl_3.

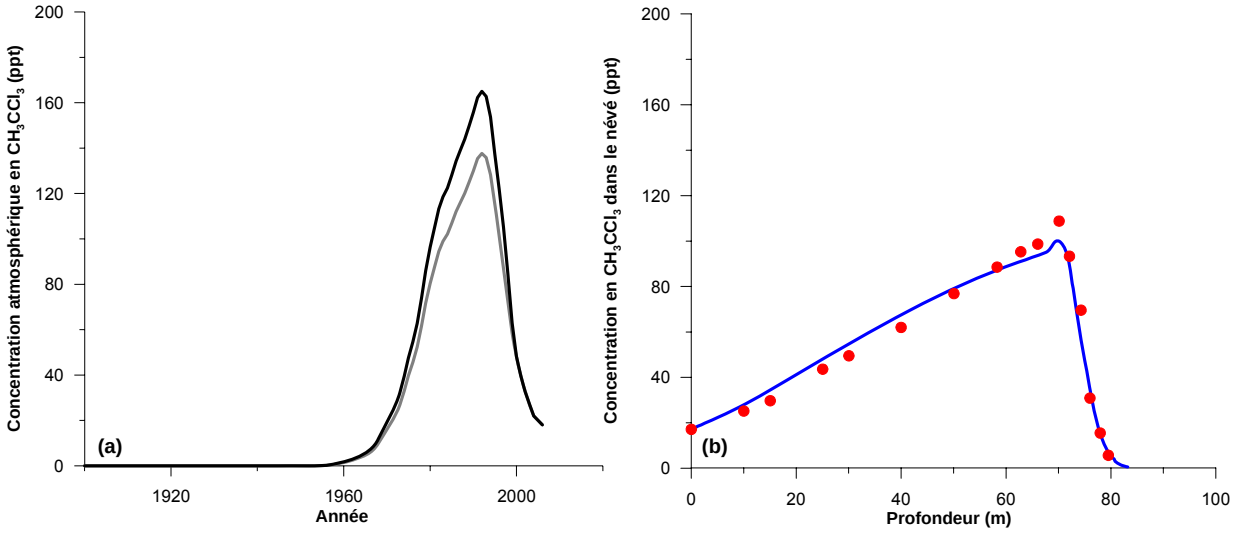


Figure IV.10. Scénarios atmosphériques pour CH_3CCl_3 pour le Groenland central proposé par Cryostat ajusté sur les mesures du réseau AGAGE (courbe grise) et corrigé de 15% pour comparaison avec des données fournies par le réseau CMDL (courbe noire) (a). Données mesurées (points rouges) et modélisées (courbe bleue) dans le névé de Summit pour CH_3CCl_3 avec la paramétrisation de la tortuosité présentée dans le § IV.1.2 (b).

Les concentrations modélisées dans le névé pour CH_3CCl_3 semblent légèrement surestimées entre 15 et 60 mètres de profondeur, et sous-estimées entre 64 et 70 mètres de profondeur. Le scenario atmosphérique utilisé pour CH_3CCl_3 (scénario corrigé, cf. figure IV.10.a) pourrait présenter des concentrations légèrement trop élevées durant les cinq dernières années, et des concentrations trop basses autour de 1991 (année du maximum atmosphérique). Une confrontation directe de ce scenario avec les mesures CMDL d'Alert confirme ces hypothèses (cf figure IV.11).

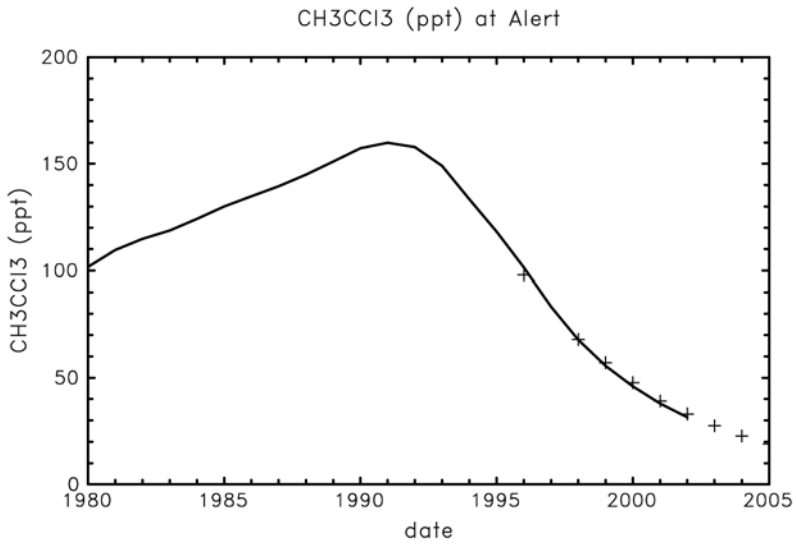


Figure IV.11. A Alert (82°N, 62°E), scenario atmosphérique des concentrations en CH_3CCl_3 issu du modèle 2D de chimie utilisé dans le programme Cryostat et ajusté de 15% (courbe noire), et mesures directe de CH_3CCl_3 par le réseau CMDL (croix).

Malgré les incertitudes sur le scénario atmosphérique utilisé pour CH_3CCl_3, l'écart moyen entre concentrations modélisées et mesurées dans le névé est de 8,2 %. Cet écart est satisfaisant. On peut également noter que le profil névé modélisé reproduit correctement les fortes variations des concentrations en fonction de la profondeur. Notamment, le changement brutal de pente à ~71 mètres est bien représenté. C'est un premier indice d'une paramétrisation satisfaisante de notre modèle de diffusion des gaz dans le névé.

Nous nous sommes ensuite intéressés au CFC-11, CFC-113 et au CCl_4. Les figures IV.12a, IV.12c et IV.12e présentent les évolutions atmosphériques reconstruites dans le cadre de Cryostat pour le CFC-11, CFC-113 et CCl_4. Les figures IV.12b, IV.12d et IV.12f rapportent les confrontations entre les profils de concentrations mesurés et modélisés pour ces trois gaz dans le névé de Summit.

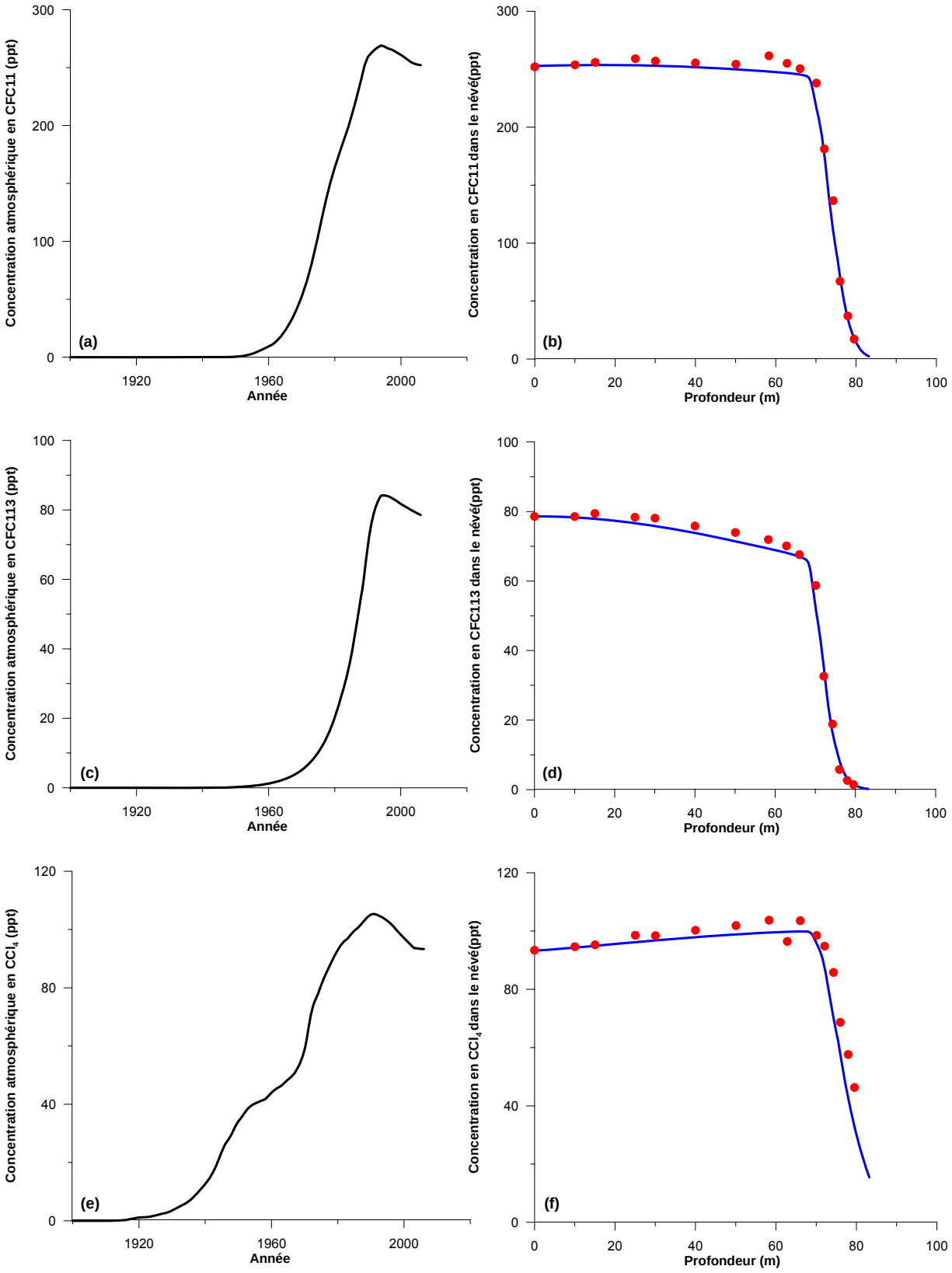


Figure IV.12. Scénarios atmosphériques pour le CFC-11 (a), le CFC-113 (c) et CCl_4 (e) validés dans le cadre de Cryostat pour le Groenland central, et données mesurées (points rouges) et modélisées (courbes bleues) dans le névé de Summit avec la paramétrisation de la tortuosité présentée dans le § IV.1.2 (b,d,f).

L'accord entre les sorties du modèle et les mesures est bon, notamment pour les CFC-11 et CFC-113. Comme pour CH_3CCl_3, il existe des incertitudes intrinsèques à la modélisation de ces espèces (liées aux inventaires d'émissions, à la composition de l'atmosphère en oxydants, à la paramétrisation des processus chimiques…). L'utilisation du réseau de mesures AGAGE pour les reconstructions atmosphériques, et du réseau CMDL pour les analyses de gaz dans le névé est une autre source d'incertitude. Chaque réseau possède en effet ses protocoles expérimentaux, et si les différences sont aujourd'hui inférieures à 3% pour CFC-11, CFC-113 et CCl_4, elles ont pu être plus élevées dans le passé (Steve Montzka, *communication personnelle*, 2007). Les niveaux atmosphériques pour 2006 correspondent aux mesures CMDL réalisées simultanément au prélèvement d'air du névé. Pour les années 2004 et 2005, une extrapolation linéaire est réalisée entre les mesures CMDL de 2006 et les sorties du modèle de chimie 2D de Cryostat (dont les concentrations s'arrêtent fin 2002). Dans le cas de CCl_4, la jonction entre mesures AGAGE et CMDL n'est pas parfaite, mais reste dans la gamme d'incertitudes de 3%.

Les profils de diffusion de ces quatre gaz convergent pour indiquer une validation de notre modèle au site échantillonné en 2006. Les écarts moyens entre concentrations modélisées et mesurées dans le névé sont de 4,1% pour le CFC-11, de 6,3% pour le CFC-113 et de 9,93% pour CCl_4. Ces écarts sont satisfaisants compte tenu des incertitudes liées aux mesures elles-mêmes (procédures AGAGE et CMDL) et de celles liées aux scénarios atmosphériques.

La paramétrisation du névé étant satisfaisante, nous avons pu nous intéresser au mercure élémentaire gazeux. Les paragraphes suivants décrivent les résultats obtenus sur le terrain, et la reconstruction atmosphérique proposée grâce au modèle de diffusion.

IV.2. CONCENTRATIONS EN HG° DANS L'AIR DU NEVE

IV.2.1. Les sources d'incertitudes sur le terrain et leurs estimations

Les niveaux en mercure élémentaire gazeux (Hg°) dans le névé sont faibles, et il était donc indispensable de disposer d'un système de prélèvement non contaminant pour cette mesure. Les tests en laboratoire de la pompe téflon Vacuubrand, d'échantillons de ligne Dekabon et des vannes inox, ont donné de bons résultats. Avant et après le pompage d'air du névé, les 120 mètres de ligne Dekabon, les vannes et l'ensemble des connections apportées par les équipes américaines ont été vérifiées. Une unité de production d'air zéro (air présentant une concentration en Hg° nulle) Tekran 1100 a été connectée à l'extrémité de la ligne de prélèvement (au niveau de la tête inférieure du manchon). Apres dix minutes de purge, l'analyseur de Hg° Tekran 2537A a été connecté à l'autre extrémité du système de

prélèvement. Ces blancs du système de pompage ont été concluants : le 25 mai 2006, nous avons mesuré un niveau de 0,08 ± 0,13 ng.m^{-3} (n=6, moyenne à un écart-type), et le 1er juin 2006 nous avons obtenu 18 mesures au niveau 0,00 ng.m^{-3} (sachant que la limite de détection estimée par le fabricant est de 0,1 ng.m^{-3}).

Les blancs de pompe se sont toujours révélés excellents, à l'exception des profondeurs 15, 25 et 40 mètres, où une correction de la mesure a dû être réalisée. Enfin, l'influence de l'utilisation de la pompe (étudiée en comparant des séries de mesures atmosphériques avec et sans la pompe) a été en moyenne inférieure à 0,1 ng.m^{-3}, c'est-à-dire dans la gamme d'incertitude de l'appareil.

Nous disposions donc au printemps 2006 à Summit d'un système opérationnel pour l'analyse des concentrations en Hg° dans le névé. Des mesures ont été réalisées avec succès jusqu'à 78 mètres de profondeur. En revanche, nous avons rencontré des difficultés à 79,5 et 81 mètres. A ces niveaux, le pompage de l'air dans les pores du névé était encore possible. La profondeur du close-off a donc été estimée à ~81,4 mètres, ce qui a ensuite été confirmé par la campagne de pompage de juin 2007 qui a pu descendre jusqu'à 81,25 mètres de profondeur. Les niveaux en CO_2, qui présentaient depuis la surface jusqu'à 78 mètres de profondeur la décroissance attendue, se sont montrés anormalement hauts à 79,5 et 81 mètres de profondeur (entre 20 et 30 ppm au dessus des concentrations attendues). Malgré de longues vérifications du manchon et du système de pompage aucune fuite ou anomalie n' a pu être décelée.

La question de la valeur du prélèvement d'air à 79,5 mètres s'est alors immédiatement posée, sachant qu'il a été décidé de ne pas échantillonner à 81 mètres. Cette question est essentielle pour le mercure gazeux et la reconstruction de l'évolution atmosphérique passée. En effet, comme nous le décrirons dans le prochain paragraphe, le profil en Hg° est très fortement contraint par ce dernier point. Nous avons cependant décidé de conserver cette mesure, au vu du comportement des nombreuses autres espèces mesurées dans le névé qui montrent des profils sans anomalies (par exemple les hydrocarbures halogénés présentés dans le § IV.1.3). Enfin, on peut supposer qu'il y a bien eu lors de cet échantillonnage une pollution par de l'air provenant soit de l'atmosphère (concentrations en CO_2 à ~385 ppm), soit de la tente (concentrations en CO_2 à ~2000 ppm). Les concentrations en Hg° étant dans l'atmosphère de ~1,65 ng.m^{-3} et dans la tente de ~7 ng.m^{-3}, dans les deux cas le volume d'air « polluant » susceptible d'expliquer l'augmentation observée du CO_2, n'aurait pas pu changer sensiblement la concentration en mercure élémentaire gazeux. Enfin, une fuite le long du manchon et une contamination par de l'air des couches supérieures est peu probable puisque les concentrations en CO_2 à 79,5 mètres anormalement élevées sont supérieures à celles mesurées à 78 mètres, et proches de celles mesurées à 76 mètres de profondeur.

IV.2.2. Profil expérimental de Hg°

La figure IV.13 présente les concentrations en Hg° mesurées dans le névé de Summit en juin 2006 à 15, 25, 30, 40, 50, 58, 63, 66, 70, 72, 76, 78 et 79,5 mètres de profondeur. La mesure à 74 mètres n'a pu être réalisée à cause d'une opération de maintenance nécessaire sur l'analyseur de mercure. Sur la même figure est représenté le niveau atmosphérique moyen sur les deux campagnes de mesure (juillet 2005 et juin 2006).

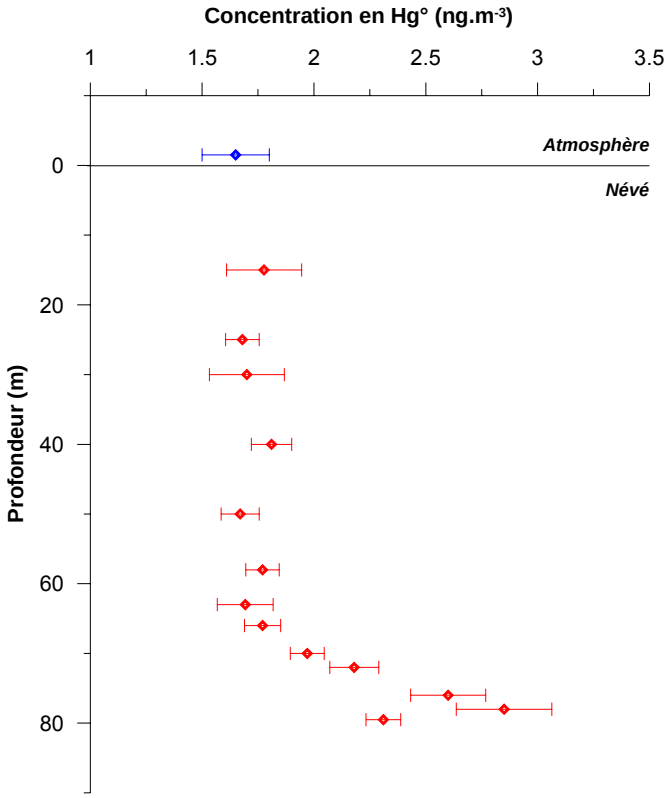


Figure IV.13. Profil de concentration en Hg° dans le névé de Summit, mesuré au printemps 2006 de la surface à 79,5 mètres de profondeur.

La transition entre zone de diffusion et zone de fermeture mise en évidence à 69 mètres de profondeur à partir de la reconstruction de la tortuosité (c.f. § IV.1.2) est bien visible sur le profil de concentration en Hg°. On observe dans la zone de diffusion, entre 15 et 66 mètres de profondeur, des niveaux qui évoluent peu : proches de ~1,7 ng.m^{-3}, c'est-à-dire semblables au niveau atmosphérique de fond généralement reporté pour ces dernières années dans l'hémisphère nord (Slemr *et al.*, 2003). Dans la zone de fermeture, où l'âge de l'air augmente sensiblement, on constate une augmentation de la concentration en Hg° qui atteint un maximum à 78 mètres de profondeur. Enfin, la concentration mesurée à 79,5 mètres met en évidence une décroissance.

IV.3. RECONSTRUCTION DES CONCENTRATIONS ATMOSPHERIQUES EN HG°

IV.3.1. Fonction de transfert de Hg° à Summit

En utilisant la paramétrisation physique validée du névé et les caractéristiques du mercure élémentaire gazeux, nous avons pu reconstruire la fonction de transfert pour ce gaz à Summit. Elle est présentée sur la figure suivante IV.14 :

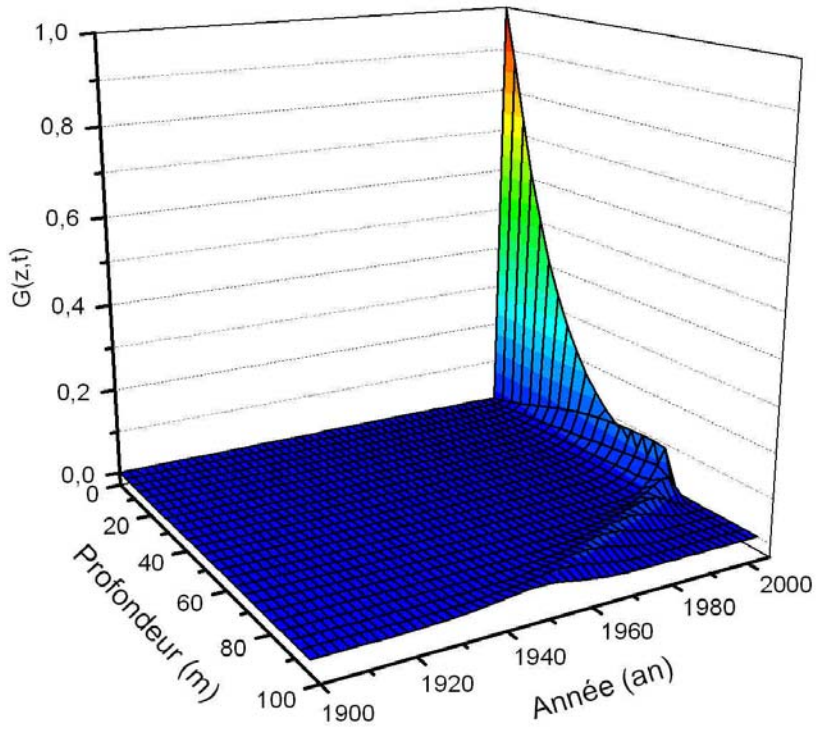


Figure IV.14. Fonction de transfert de Hg° déterminée pour le site de Summit, dans les pores ouverts du névé et les premiers mètres de la glace.

G(z,t) est l'opérateur linéaire qui relie par une opération matricielle le vecteur des concentrations atmosphériques en Hg° au cours du temps et les mesures réalisées pour ce gaz dans le névé et la glace. (cf. § II.3.3.1). La représentation donnée par la figure IV.14 concerne l'ensemble du névé et les premiers mètres de glace, puisque le close-off se situe à ~81,4 mètres de profondeur. L'analyse des coupes de la fonction de transfert est intéressante. Si on considère l'intersection de la fonction de transfert avec une surface $t = t_0$, on obtient la distribution en profondeur de l'air âgé de t_0. Si on considère maintenant l'intersection de la fonction de transfert avec une surface $z=z_0$, on retrouve la distribution en

âge de l'air à la profondeur z_0. De telles distributions en âge aux profondeurs 30, 50, 60, 69 et 70 mètres ont déjà été présentées dans le chapitre III (figure 9 de l'article).

Enfin, les distributions en âge peuvent être représentées en valeurs cumulées. La figure IV.15 en donne un exemple, avec les distributions en âge de l'air à 66 et 80 mètres de profondeur.

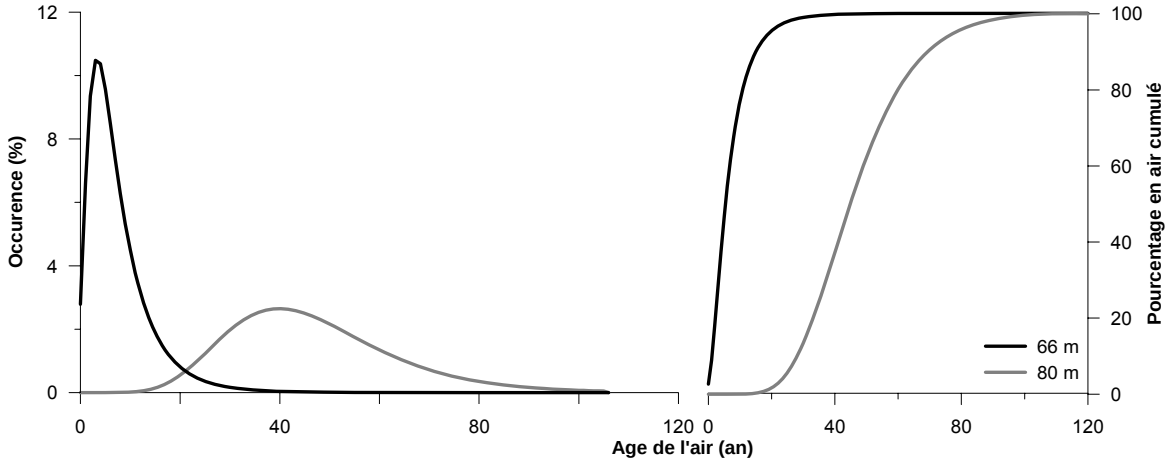


Figure IV.15. Distributions en âge de l'air du névé à 66 m (courbes noires) et 80 m (courbes grises) de profondeur : représentation classique (droite) et cumulée (gauche).

La concentration en Hg° a été déterminée aussi bien à 66 mètres qu'à 80 mètres de profondeur. A 66 mètres, nous sommes proches de la base de la zone de diffusion, à 80 mètres, nous sommes presque au niveau du close-off. Cette comparaison met bien en évidence le fait que l'air gagne beaucoup plus vite en âge avec la profondeur dans la zone de fermeture. 82% de l'air à 66 mètres a moins de 10 ans, 80% de l'air à 80 mètres a moins de 60 ans. C'est l'air qui sera pompé dans les 20 mètres de la zone de fermeture qui contraindra la reconstruction des niveaux en Hg° atmosphérique dans le passé. Dans notre cas, ce sont donc cinq prélèvements (entre 70 et 79,5 m) qui définiront cette reconstruction. A 80 mètres de profondeur, l'âge moyen de l'air est de 45 ans, c'est-à-dire ~1960. Une fraction de l'air est cependant plus ancienne, et contient une information qui permet de proposer une reconstruction pour des époques plus anciennes. Mais plus on s'intéresse à de l'air ancien, plus la proportion de cet air piégé définitivement dans les pores fermés de la glace et inaccessible par pompage augmente, et plus on gagne en incertitude. Ceci est illustré par la figure IV.16, qui représente pour chaque âge (avec un pas de temps de une année) la proportion d'air encore présent dans le névé par rapport à l'air existant dans l'ensemble de la colonne névé et glace.

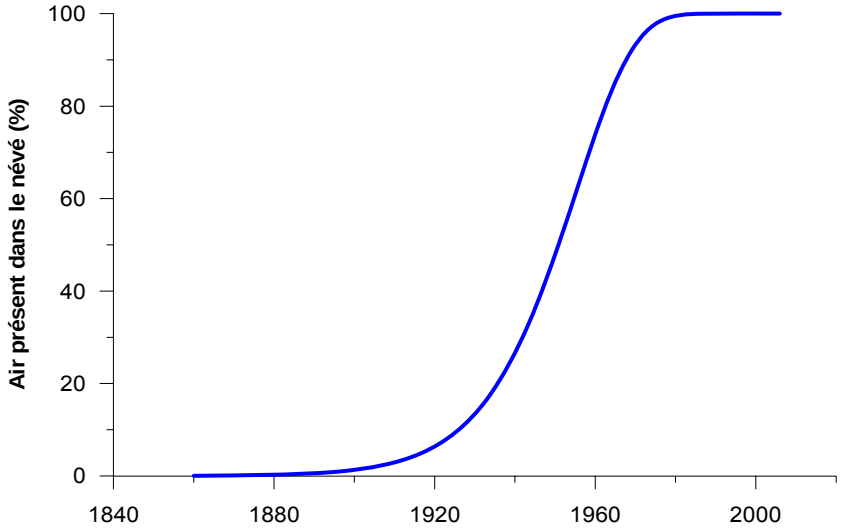


Figure IV.16. Proportion d'air (%) présent dans les pores ouverts du névé de Summit par rapport à l'ensemble de l'air contenu dans la colonne névé et glace.

Ce résultat servira à construire le code de couleur qui accompagnera nos reconstructions, fournissant un indice de confiance à accorder suivant l'année considérée. Ainsi, nos reconstructions seront très bien contraintes entre 1980 et 2006. Elles seront encore contraintes par 50% de l'air en 1950, puis par 30% en 1940. Seul 10% de l'air plus ancien que 1920 reste dans le névé.

Pour illustrer ce passage de l'air du névé vers la glace, nous avons représenté (figure IV.17) les coupes la fonction de transfert en profondeur pour l'air âgé de 10 ans et de 45 ans.

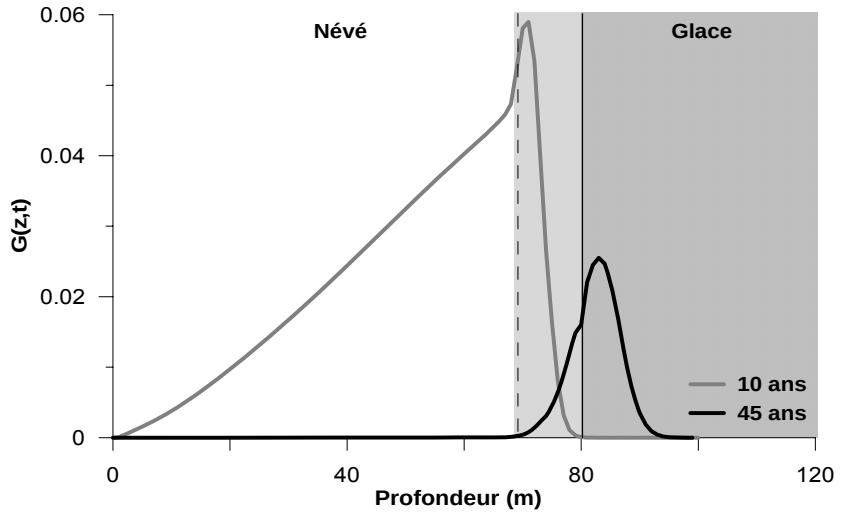


Figure IV.17. Distributions en profondeur dans le névé de l'air de 1996 (courbe grise) et de l'air de 1961 (courbe noire). La zone faiblement grisée entre 69 et 81.4 mètres de profondeur représente la région de fermeture des pores.

La distribution en profondeur dans le névé de l'air de 1996 (cf. courbe grise, figure IV.17) met en évidence la transition à 69 mètres vers la zone de fermeture des pores, où le transport de Hg° n'est plus gouverné par la diffusion, mais par l'advection des couches de glace. La distribution dans le névé de l'air qui était en 1960 dans l'atmosphère de Summit (cf. courbe noire, figure IV.17) confirme qu'une proportion importante de cet air âgé de 45 ans a déjà quitté le névé et se trouve piégé dans les bulles de la glace en dessous de la profondeur du close-off. Seule l'analyse de Hg° dans ces bulles (étude en cours de développement au LGGE) permettra d'accéder à la reconstruction des concentrations atmosphériques préindustrielles.

IV.3.2. Description des scénarios testés

L'approche la plus rigoureuse mathématiquement consisterait à tester l'ensemble de tous les scénarios possibles, ce qui est impossible pour des raisons de temps de calcul. Il faut donc faire des hypothèses à partir de ce que l'on connait sur l'évolution des concentrations en Hg° que l'on cherche à reconstruire, afin de limiter les scénarios testés.

Le profil de concentration dans le névé (cf. figure IV.13) présente une forme en cloche, et suggère que les concentrations atmosphériques ont connu par le passé un maximum plus élevé que leur niveau actuel. Cette hypothèse a déjà été proposée par Slemr *et al.* (2003). On estime également que les concentrations en mercure élémentaire gazeux dans l'atmosphère auraient pu être multipliées par un facteur ~3 depuis le début de la révolution industrielle (Lamborg *et al.*, 2002b; Mason et Sheu, 2002). Enfin, des mesures instrumentales depuis 15 ans montrent une tendance à une faible décroissance entre 1990 et 1995, puis des niveaux stables entre 1995 et 2006. Ces connaissances « à priori » nous ont amené à construire des scénarios dont la forme générale et les degrés de liberté sont schématisés en figure IV.18.

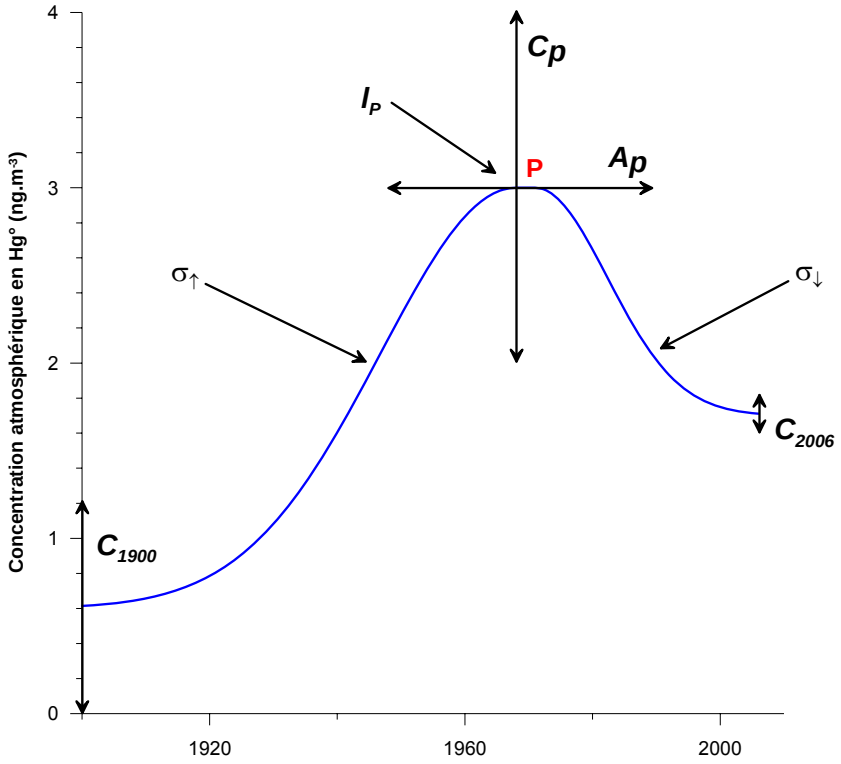


Figure IV.18. Forme mathématique des scénarios atmosphériques d'évolution des concentrations en Hg° testés dans le modèle de diffusion.

La forme mathématique des scénarios testés est définie par la juxtaposition de deux gaussiennes, qui se réunissent à un niveau que nous avons appelé P (pic). Trois paramètres caractérisent ce niveau : sa concentration en Hg° (Cp), son année (Ap), et le nombre d'année lp où la concentration en Hg° est maintenue constante au niveau Cp, autour de l'année Ap. On définit ensuite les paramètres C_{1900} et C_{2006} comme les concentrations en Hg° atmosphérique en 1900 et 2006. Enfin, les vitesses de croissance entre 1900 et Ap d'une part, et de décroissance entre Ap et 2006 d'autre part sont contrôlées par les paramètres $\sigma_{\uparrow}$ et $\sigma_{\downarrow}$, qui correspondent mathématiquement aux écart-types des deux gaussiennes. En faisant varier de façon systématique ces sept degrés de liberté, on définit un très grand nombre de scénarios possibles. La forme générale est contrainte par les données instrumentales (Slemr *et al.*, 2003) avec une concentration en Hg° imposée inférieure ou égale à 2,2 ng.m^{-3} en 1992.

Dans un premier temps, nous avons testé grossièrement des intervalles de variations larges pour les sept degrés de liberté caractérisant les scénarios atmosphériques : nous avons par exemple fait varier Cp entre 0 et 8 ng.m^{-3}. Pour la construction de l'enveloppe, nous avons réduit ces intervalles en veillant à n'exclure que des scénarios de densités de probabilité quasi nulle. Il a été alors possible de discrétiser plus finement les intervalles des degrés de

liberté et d'augmenter la précision sur la définition statistique de notre enveloppe d'incertitude. Notre reconstruction (présentée dans le § IV.3.3) a ainsi été déterminée à partir de plus de dix millions de scénarios atmosphériques. Le tableau IV.2 présente les gammes de variation des paramètres utilisées pour générer les scénarios dans notre approche de Monte Carlo.

Paramètre	Valeur minimale	Valeur maximale	Discrétisation
C_{1900}	0 ng.m^{-3}	1,2 ng.m^{-3}	0,3 ng.m^{-3}
C_P	2 ng.m^{-3}	4 ng.m^{-3}	0,2 ng.m^{-3}
C_{2006}	1,5 ng.m^{-3}	1,8 ng.m^{-3}	0,1 ng.m^{-3}
A_P	1990	1950	1 an
I_P	1	9	3 ans
$\sigma\uparrow$	1	50	1
$\sigma\downarrow$	1	50	1

Tableau IV.2. Gammes de variation des degrés de liberté utilisées pour la génération des scénarios atmosphériques pour la reconstruction des concentrations passées en Hg°.

Il faut noter qu'en choisissant à priori une forme pour le scenario atmosphérique en Hg°, on néglige d'autres possibilités qui pourraient être en accord avec les données évé. Par exemple, il est probable qu'un scenario présentant deux pics de concentration pourrait amener un profil correct de diffusion dans le névé. Les processus de diffusion dans l'air du névé lissent les variations atmosphériques trop rapides, et un scenario à deux pics ne sera pas reconstructible.

IV.3.3. Reconstruction atmosphérique par approche de Monte Carlo

Par une approche de Monte Carlo, nous avons testé un grand nombre de scénarios atmosphériques et construit l'enveloppe des scénarios acceptés en associant à chaque scenario une densité de probabilité (cf. § II.3.3). Cette reconstruction s'est appuyée sur nos treize points de mesure dans le névé, mais comme nous l'avons précédemment détaillé, ce sont les cinq points localisés entre 70 et 79,5 mètres de profondeur, dans la zone de fermeture, qui concentrent réellement l'information. Le critère des moindres carrés (critère du χ^2) est souvent utilisé dans ce type d'étude pour déterminer un scenario le plus probable. Dans notre cas, nous ne disposions pas de données expérimentales suffisantes en nombre pour contraindre avec assez de précision la forme d'un scenario optimal. La détermination de l'enveloppe des scénarios possibles nous a paru une information plus adaptée à notre cas.

La figure IV.19 présente l'enveloppe reconstruite à un écart-type, ainsi que l'enveloppe de scénarios testés.

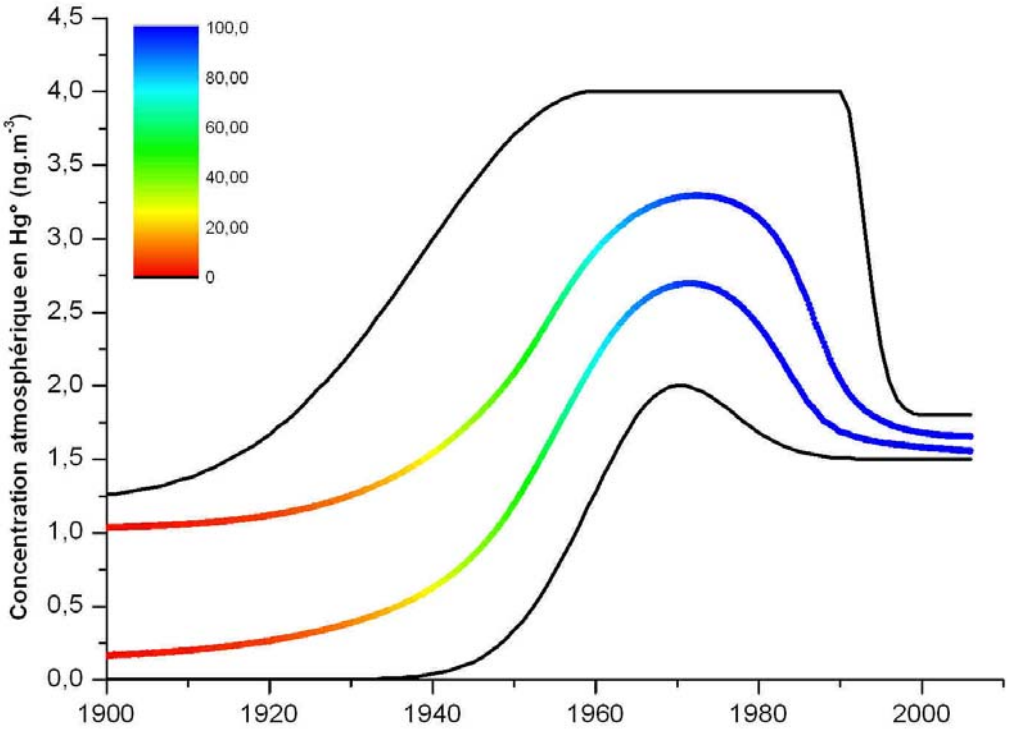


Figure IV.19. Enveloppe des concentrations atmosphériques reconstruites pour Hg° sur le dernier siècle à partir de l'air du névé de Summit, Groenland central (courbes de couleur). Le code de couleur indique le pourcentage de contrainte de la reconstruction par le profil de mesure dans le névé (cf. § IV.3.1). En noir est reportée l'enveloppe des scénarios testés.

Les formes diverses des scénarios testés rendent délicate leur représentation. L'enveloppe dessinée correspond en réalité aux concentrations limites maximale et minimale de l'ensemble des scénarios testés. L'indice de confiance représenté par le code de couleur montre visuellement une zone très bien contrainte, en bleue une zone très mal contrainte en rouge, et une zone intermédiaire. Dans la zone rouge, entre 1900 et 1930, la forme reconstruite est en réalité imposée indirectement par l'enveloppe des scénarios testés. En effet, si des scénarios divergeant vers de très fortes concentrations entre 1900 et 1910 avaient été testés, ils auraient été validés par un test du χ^2. L'enveloppe reconstruite aurait alors été beaucoup plus large vers 1900. Nous estimons notre reconstruction fiable sur soixante ans entre 1950 et 2006, c'est-à-dire pour des indices de confiance supérieurs à 50%.

A cette enveloppe d'évolution atmosphérique reconstruite, on peut associer un scénario moyen (figure IV.20.b), et représenter son profil dans le névé (figure IV.20.a)

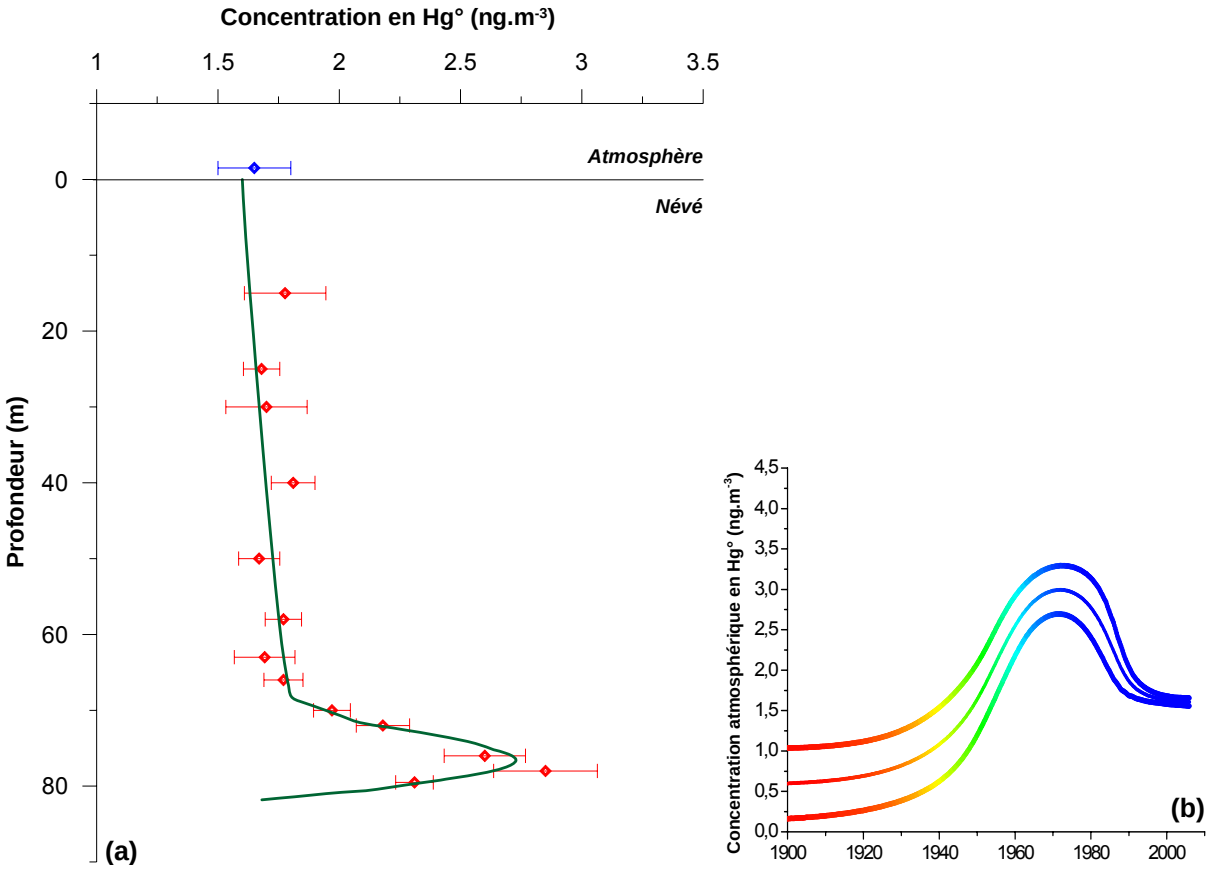


Figure IV.20. Diffusion dans le névé du scenario moyen reconstruit pour Hg° (a). Le scenario moyen est représenté en (b) au centre de l'enveloppe.

Notre reconstruction met donc en évidence un maximum de concentration en Hg° autour de ~3 ng.m^{-3} dans les années 1970. La croissance entre ~1950 et ~1970 et la décroissance entre ~1970 et ~1995 sont rapides. Enfin, les niveaux se stabilisent sur le début du XXI^{ème} siècle. Cette reconstruction correspond directement à l'atmosphère du site de Summit. Se pose donc immédiatement la question de sa représentativité spatiale à l'échelle de l'hémisphère nord. Egalement, comment s'accorde-t-elle avec les données disponibles dans la littérature : données instrumentales récentes, estimations d'émissions anthropiques en Hg°, enregistrements des autres archives naturelles… ? Enfin, que peut-elle nous apprendre sur le cycle du mercure à une échelle plus globale ? Autant de questions qui seront abordées dans le chapitre V, qui propose une discussion environnementale de notre résultat.

Chapitre V : Implications pour la compréhension du cycle global du mercure

Pour la première fois, nous proposons une reconstruction des concentrations en mercure élémentaire gazeux (Hg°) sur les soixante dernières années dans l'atmosphère du Groenland central. Nous étudions dans ce chapitre l'influence des émissions anthropiques sur le contenu en Hg° de l'atmosphère, et la représentativité spatiale à l'échelle de l'hémisphère nord du signal reconstruit à Summit. Enfin, nous discutons les sources et puits naturels de Hg° atmosphérique, et replaçons notre étude dans le cadre global du cycle du mercure.

V.1. EVIDENCE DE L'IMPACT ANTHROPIQUE SUR LE CONTENU DU RESERVOIR ATMOSPHERIQUE

Un panel de chercheurs réunis à Madison en août 2006 pour la 8ème conférence internationale « Mercury as a global pollutant » conclut dans les termes suivants :
« During the past 30 years […] there has been no discernable net change in the global atmospheric pool of mercury […] even though North American and European emissions have decreased substantially. ».
Le panel propose que les concentrations atmosphériques en Hg° sur les trente dernières années soient restées stables (Lindberg *et al.*, 2007). En même temps, il reconnait que l'impact anthropique sur l'atmosphère a été fort ces dernières décennies. Nous levons cette contradiction en montrant que les concentrations atmosphériques en Hg° ont varié fortement et rapidement entre ~1950 et ~1990 sous l'influence des émissions anthropiques.

V.1.1. Un maximum d'émission anthropique dans les années 1970

Un maximum de concentration atmosphérique en Hg° dans les années 1970 n'a jamais été proposé auparavant. Cependant, il s'accorde aussi bien avec les données économiques de production mondiale du mercure qu'avec les enregistrements des archives naturelles dans les zones anthropisées.

V.1.1.1. Une production industrielle de mercure maximale en 1970

L' US Geological Survey a estimé la production annuelle mondiale de mercure par les activités industrielles humaines depuis 1900 (USGS, 2006). La figure V.1 représente l'évolution de cette production avec les concentrations atmosphériques en Hg°.

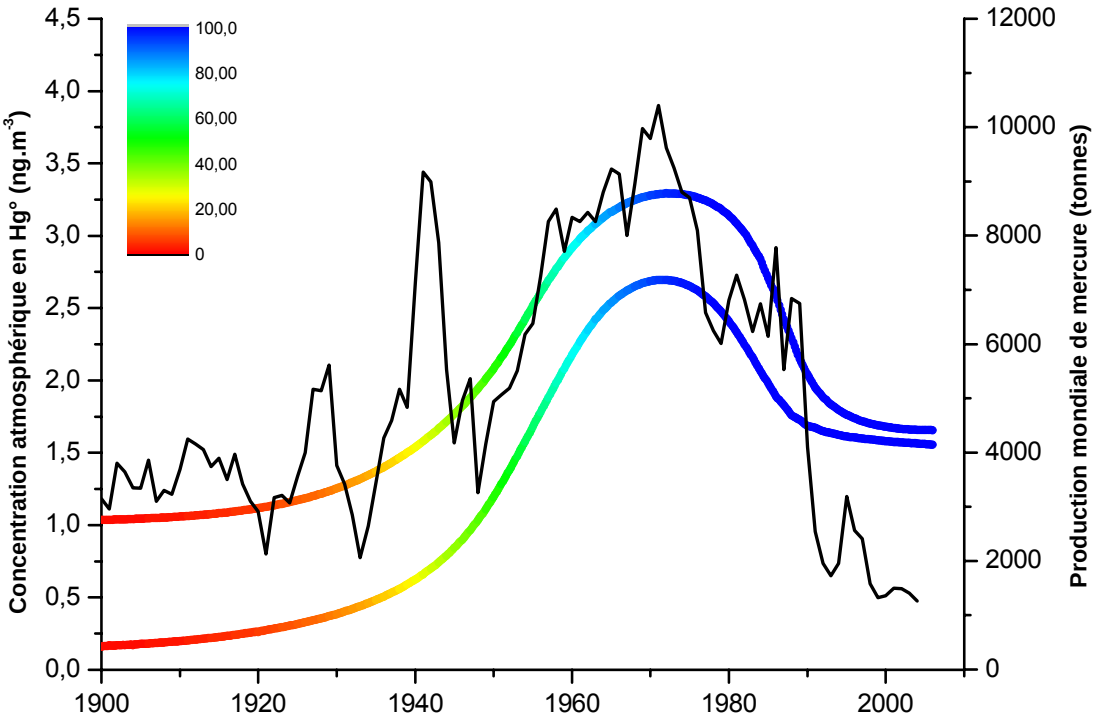


Figure V.1. Evolution des concentrations atmosphériques en Hg° reconstruites à Summit, et production industrielle mondiale de mercure depuis 1900 (USGS, 2006).

Les concentrations atmosphériques en Hg° reconstruites suivent la tendance de la production mondiale de mercure, qui présente un maximum dans les années 1970 à ~10 000 $t.an^{-1}$. Un pic de production est observé en ~1940, il correspond à l'utilisation de fulminate de mercure ($Hg(ONC)_2$), un explosif employé dans les amorces et les détonateurs des bombes pendant la Seconde Guerre Mondiale. Cet événement a pu s'accompagner d'importantes émissions de mercure élémentaire gazeux mais n'a pas duré suffisamment dans le temps pour pouvoir être enregistré dans l'air du névé, où les processus de diffusion lissent les variations atmosphériques. La décroissance brutale marquée par la production de mercure en ~1986 s'explique par une diminution massive de l'utilisation de ce métal dans les piles et batteries.

L'usage du mercure dans l'industrie peut entrainer un transfert immédiat ou bien progressif de ce polluant vers l'atmosphère. Ainsi, l'incorporation de mercure aux fongicides et peintures, ou encore les procédés de fabrication de soude et de chlore libèrent directement le mercure dans l'environnement (Engstrom et Swain (1997) estiment en ~1970 aux Etats-

Unis qu'au moins ~30% du mercure utilisé dans l'industrie est ainsi libéré immédiatement). En revanche, son utilisation dans les appareils électriques et les batteries représente un stockage provisoire avant son possible transfert vers l'atmosphère, lorsque les processus de retraitement des déchets ne sont pas mis en place. Swain *et al.* (2007) proposent un schéma qui associe les flux environnementaux entre réservoirs naturels (flux proposés par Mason et Sheu, 2002) et les flux de productions industrielles et d'échanges commerciaux. Ils estiment qu'aujourd'hui ~36% du mercure extrait des ressources géologiques pour les besoins industriels est émis directement vers l'atmosphère. On constate d'ailleurs que depuis 1980 la production de mercure industrielle et les émissions anthropiques suivent la même tendance d'évolution : une baisse significative entre 1980 et 1990, et une stabilisation depuis 1990 (cf. figure V.2).

La production mondiale de mercure peut être considérée comme un indicateur approximatif des émissions de Hg° vers l'atmosphère. Cet indicateur est d'autant plus précieux que nous ne disposons pas d'estimation des émissions anthropiques de mercure avant 1980. Les évolutions de la production industrielle de mercure et des concentrations atmosphériques reconstruites en Hg° sont semblables, et montrent l'impact des activités humaines sur l'atmosphère. Cette relation est confirmée par les archives naturelles.

V.1.1.2. Enregistrement des dépôts en espèces mercurielles divalentes dans les archives naturelles

De nombreuses perturbations peuvent altérer l'enregistrement des dépôts en mercure divalent dans les archives naturelles lacustres et de tourbières (cf. § I.6.1.2), et il n'est pas possible de relier ces dépôts aux évolutions en mercure élémentaire gazeux dans l'atmosphère lorsqu'on se trouve loin des sources anthropiques. En effet, le Hg(II) déposé peut avoir été émis directement par l'Homme, ou produit par l'oxydation du Hg° atmosphérique. Loin des zones industrielles, aux hautes latitudes, on observe souvent dans les sédiments lacustres des taux de dépôt en espèces mercurielles faibles qui augmentent régulièrement depuis 150 ans (e.g. Fitzgerald *et al.*, 2005). Certains enregistrements montrent également un maximum d'accumulation pour les années 1970, par exemple au Groenland (Bindler *et al.*, 2001). Cette variabilité est l'expression du manque de sensibilité de ces archives pour retracer l'atmosphère aux hautes latitudes.

En revanche, dans les zones industrialisées, les sédiments lacustres et tourbières deviennent performants car les dépôts en Hg(II) sont plus élevés. Ils permettent alors de retracer les évolutions des émissions locales. Effectivement, ~50% des émissions anthropiques se font aujourd'hui sous formes mercurielles divalentes, sujettes à des processus de dépôt rapide (cf. § I.3.1). Hg° représente le reste des émissions (soit également ~50%). L'enregistrement du taux de dépôt en Hg(II) aux latitudes industrialisées

est donc indirectement un indicateur de l'importance des émissions anthropiques en Hg° vers l'atmosphère.

Aussi bien en Amérique du Nord qu'en Europe, les sédiments lacustres (Engstrom et Swain, 1997; Pirrone *et al.*, 1998), les glaces (Schuster *et al.*, 2002) et les tourbières (Roos-Barraclough *et al.*, 2002; Bindler, 2003) font apparaître une même tendance pour l'évolution des taux de dépôt en mercure divalent avec un maximum dans les années 1970. Ces archives s'accordent avec le maximum des concentrations atmosphériques en Hg° reconstruites, et confirment que l'évolution du contenu en Hg° dans l'atmosphère est fortement liée aux émissions anthropiques des moyennes latitudes nord.

Enfin, ce résultat est également soutenu par l'enregistrement en Hg(II) du névé à Summit (Boutron *et al.*, 1998) qui montre des concentrations plus élevées dans les années 1960 qu'aujourd'hui. Cependant, cet enregistrement est à considérer avec précaution, car il peut avoir été altéré par des processus chimiques post-dépôt particulièrement efficaces (cf. chapitre III).

V.1.2. Décroissance et stabilisation des concentrations atmosphériques en Hg° depuis 30 ans

Après les années 1970 et un maximum à ~3 ng.m^{-3}, notre reconstruction met en évidence une décroissance des concentrations atmosphériques en Hg° jusqu'en ~1995, puis leur stabilisation sur les dix dernières années. Nous discutons ici cette tendance en la confrontant aux estimations d'émissions anthropiques et à l'ensemble des données de monitorage disponible pour l'hémisphère nord.

V.1.2.1. Estimations des émissions anthropiques

Les enregistrements des archives naturelles aux moyennes latitudes nord suggèrent que les émissions anthropiques ont été maximales dans les années 1970, ce qui correspond également à l'époque du maximum de production industrielle de mercure. Entre 1980 et 2000, nous disposons de quatre estimations directes des émissions anthropiques à une échelle mondiale (cf. § I.3.2.3). Hg° représente actuellement ~50% de ces émissions anthropiques. La figure V.2 propose notre reconstruction atmosphérique en Hg° confrontée avec les estimations d'émissions.

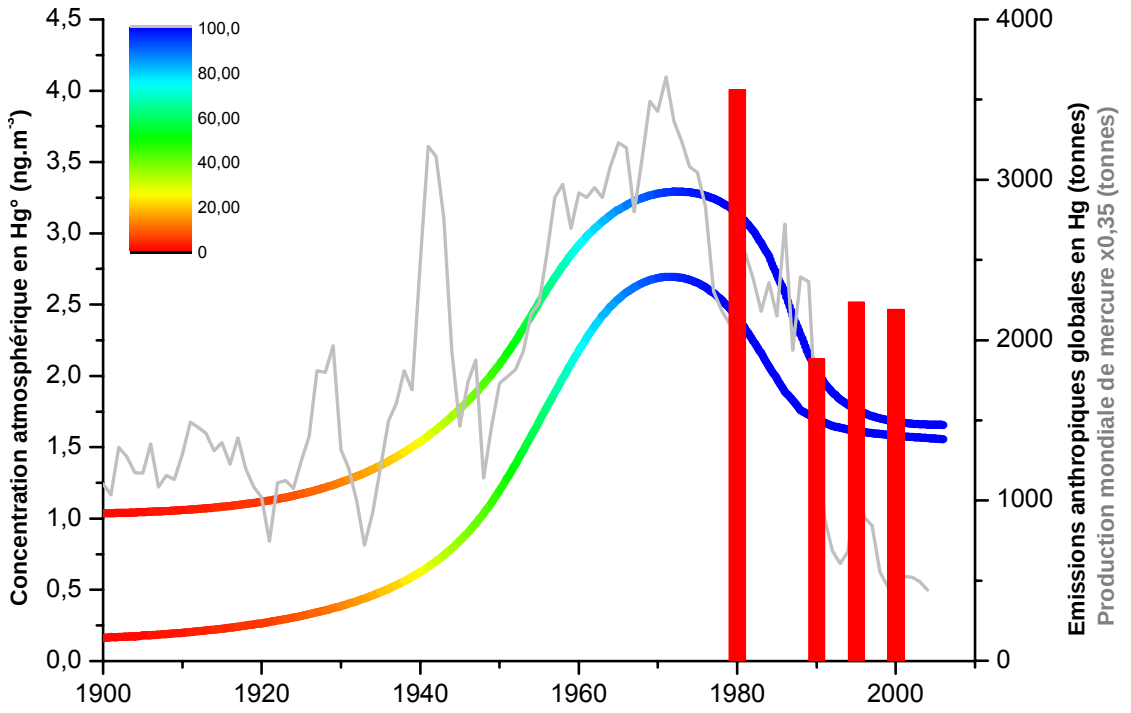


Figure V.2. Evolution des concentrations en Hg° reconstruite à Summit, et estimations des émissions anthropiques mondiales depuis 1980. Les incertitudes sur les estimations d'émission sont de 65% en 1980 et 30% en 1990, 1995 et 2000. Les références sont données dans le § I.3.2.3.

Les concentrations atmosphériques en Hg° suivent entre 1980 et 1990 la forte réduction des émissions, puis leur stabilisation entre 1990 et 2000. Le maximum de concentration est reconstruit avant 1980, et on peut imaginer au vu des données de production (cf. § V.1.1.1) et des enregistrements des archives naturelles à proximité des sources industrielles (cf. § V.1.1.2) que les émissions anthropiques de Hg° en 1970 dépassaient celles estimées pour 1980. De nouveau, on constate que les variations de concentrations atmosphériques en Hg° reconstruites suivent les évolutions des émissions anthropiques.

V.1.2.2. Mesures directes de Hg° dans l'atmosphère

Slemr *et al.* (2003) ont proposé un inventaire des mesures atmosphériques en Hg° réalisées depuis 1977 (cf. § I.6.1.1). Une comparaison de notre reconstruction à cet inventaire pour l'hémisphère nord est proposée sur la figure V.3.

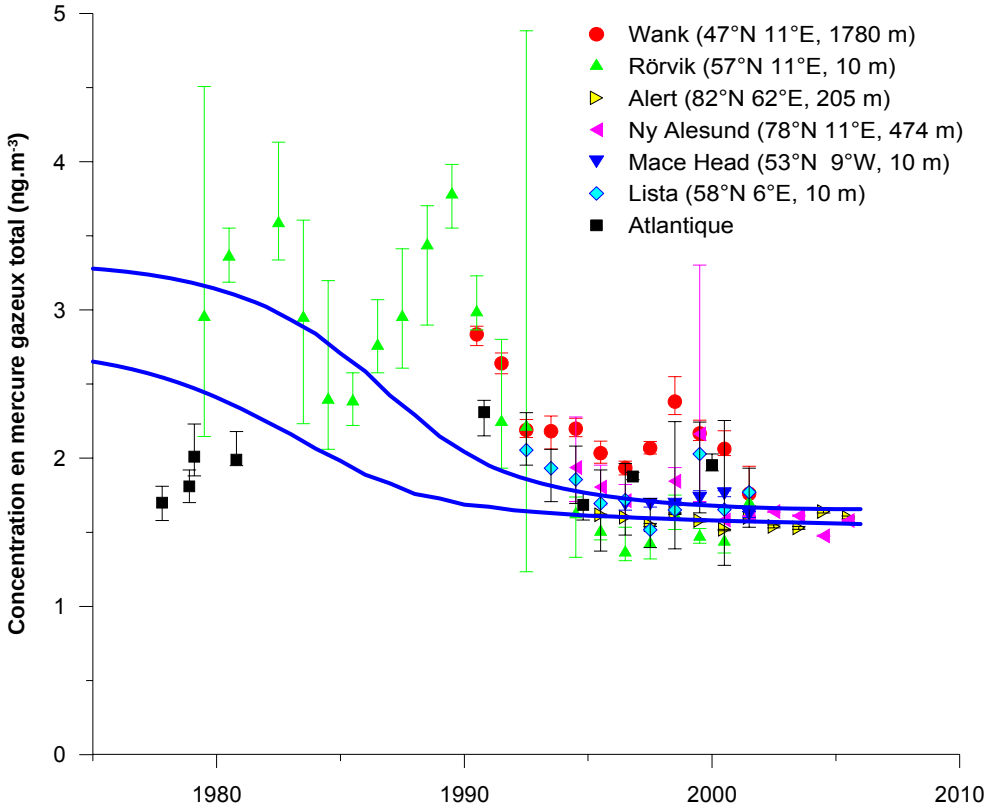


Figure V.3. Enregistrements des concentrations atmosphériques en mercure gazeux total (TGM, qu'on peut assimiler à Hg°) dans l'hémisphère nord depuis 1977 (Slemr *et al.*, 2003) et enveloppe des concentrations reconstruites à Summit, Groenland (courbes bleues). Les points et barres d'erreurs rapportent les médianes et les intervalles de confiance à 95%. Le tableau I.4 détaille les sites de mesures. Pour les années 2002 à 2005, les données d'Alert nous ont été fournies par Sandy Steffen (Environment Canada), et celles de Ny Ålesund par Torrun Berg (NTNU).

Comme nous l'avons détaillé dans le § I.6.1.1, les mesures de Rörvik (en vert clair sur la figure V.3) sont peu représentatives car fortement influencées par des sources locales. Nous ne considérerons donc pas cet enregistrement atmosphérique dans la suite de notre discussion. Les données reportées sur la figure V.3 pour l'Atlantique Nord résument des profils latitudinaux entre ~50°N et l'équateur sur des périodes de mesures courtes (quelques semaines). Ces données seront considérées plus tard dans le § V.1.3.2, car elles apportent une information sur la distribution spatiale des concentrations en Hg° au sein de l'hémisphère nord, mais ne renseignent pas sur les niveaux moyens annuels.
Finalement, les données qui nous intéressent peuvent se résumer sur la figure V.4.

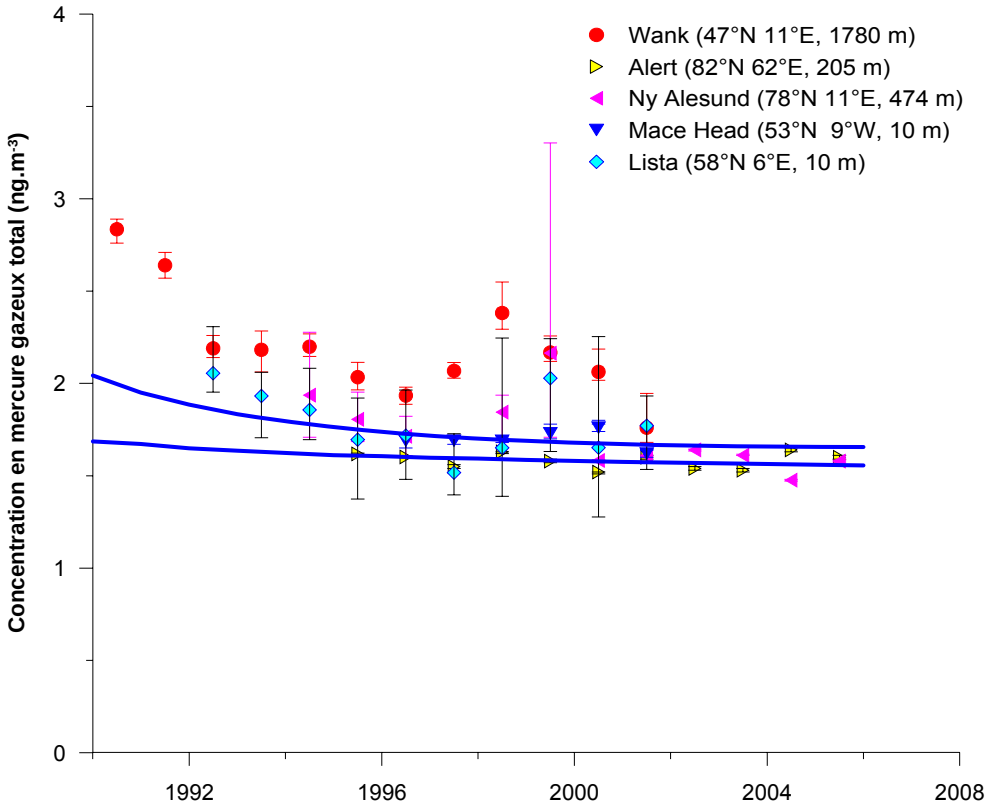


Figure V.4. Monitorages des concentrations atmosphériques en Hg° dans l'hémisphère nord depuis 1990 et enveloppe des concentrations reconstruites à Summit, Groenland (courbes bleues). Les points et barres d'erreurs rapportent les médianes et les intervalles de confiance à 95%. Le tableau I.4 détaille les sites de mesures

La majorité des sites considérés par Slemr *et al.* (2003) présentent des concentrations entre 1,5 et 2 ng.m^{-3} entre 1995 et 2005. Notre reconstruction, avec un niveau moyen de ~1,6 ng.m^{-3}, se situe dans cet intervalle.

En Arctique, l'accord de notre reconstruction est bon avec les enregistrements d'Alert et de Ny Ålesund. Les incertitudes sont plus élevées sur le site de Ny Ålesund entre 1994 et 1999 car peu de mesures (entre 17 et 64 par année) sont disponibles. Les phénomènes d'AMDEs sont observés au printemps polaire à Alert (Steffen *et al.*, 2005) et à Ny Ålesund (Berg *et al.*, 2003) mais sont inexistants au centre du Groenland (cf. § 3.3 de l'article présenté dans le chapitre III). Ils peuvent expliquer sur les deux sites côtiers des concentrations parfois légèrement plus basses qu'à Summit.

Les trois sites européens de Wank, Lista et Mace Head peuvent être influencés par des masses d'air anthropisées européennes (au même titre que la station de Rörvik). Etant donné leurs localisations géographiques, cette influence sera marquée à Wank (Slemr et Scheel, 1998), et plus atténuée à Lista (Foltescu *et al.*, 1996) et Mace Head (Ebinghaus *et*

al., 2002a). L'effondrement du bloc soviétique au début des années 1990 a indirectement amené une diminution des d'émissions anthropiques de mercure en Europe Centrale. Cette baisse est visible entre 1990 et 1995 sur l'enregistrement de Wank (diminution de 22% des concentrations atmosphériques) et dans une moindre mesure sur celui de Lista. Cette évolution est locale, et il n'est pas surprenant que le signal de Summit, qui apporte une information plus régionale (cf. paragraphe suivant), ne reproduise pas l'amplitude de cette variation : entre 1990 et 1994, notre reconstruction affiche une décroissance moyenne de seulement ~10% des concentrations en Hg°.

En conclusion, notre reconstruction présente la même tendance d'évolution que l'ensemble des enregistrements atmosphériques disponibles depuis 1990 : une diminution des concentrations, et leur stabilisation depuis 10 ans. Sa cohérence avec les évolutions des concentrations aussi bien aux latitudes polaires qu'aux latitudes tempérées suggère qu'elle possède une représentativité spatiale large au niveau de l'hémisphère nord. Le paragraphe suivant discute plus avant cette représentativité.

V.1.3. Représentativité spatiale du signal reconstruit

Le signal atmosphérique en Hg° reconstruit à Summit, 72°N (Groenland), est marqué par l'influence des émissions anthropiques. Ces émissions sont principalement localisées aux moyennes latitudes nord. La représentativité spatiale de ce signal doit être discutée plus en détails.

V.1.3.1. Caractéristiques de l'atmosphère de Summit

La composition de l'atmosphère de Summit est influencée aussi bien par les masses d'air à 500 qu'à 700 hPa. Les masses d'air à 500 hPa évoluent entre cinq et six kilomètres au dessus du niveau des mers et sont représentatives de la circulation midtroposphérique. Les masses d'air à 700 hPa correspondent à l'altitude de Summit (~3000 mètres).

De façon très simplifiée, la circulation atmosphérique s'organise selon un schéma zonal symétrique par rapport à l'équateur. On distingue dans chaque hémisphère deux zones de hautes pressions, au pôle et aux latitudes subtropicales, et une zone de basses pressions aux moyennes latitudes (l'équateur est également une zone de basses pressions, commune aux deux hémisphères). Les vents d'ouest marqués des moyennes latitudes et les vents d'est plus faibles des hautes latitudes convergent au niveau des latitudes tempérées nord. En altitude, ce schéma se simplifie, puisque dès 700 hPa, l'anticyclone polaire arctique n'est généralement plus perceptible, alors que la ceinture de hautes pressions subtropicales reste présente. La circulation atmosphérique devient alors définitivement zonale, avec un grand flux d'ouest laissant sur sa droite les hautes pressions, et sur sa gauche les basses

pressions (cf. figure V.5) : elle peut s'assimiler à un grand tourbillon axé sur le pôle. Les courants jets, plus puissant en hiver qu'en été, se trouvent dans ce flux d'ouest généralisé d'altitude.

Ce schéma général de circulation atmosphérique entraine un mélange rapide de l'atmosphère en altitude pour une longitude constante. Le mélange des masses d'air est plus lent en latitude et se fait préférentiellement des tropiques vers les pôles, suivant le gradient de pression.

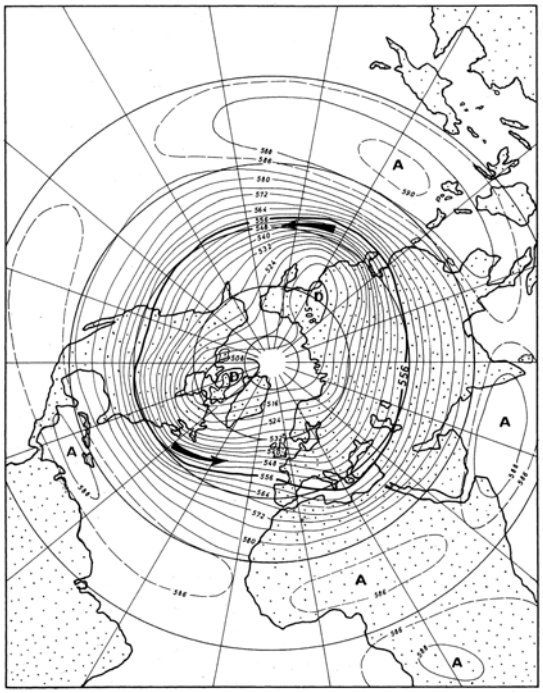


Figure V.5. Topographie de la surface à 500 hPa en janvier dans l'hémisphère nord. Moyenne 1951-1960. Les vents d'ouest soufflent en épousant les isobares. D'après Godard et Tabeaud (2006).

Khal *et al.* (1997) ont réalisé une étude statistique complète à partir des rétrotrajectoires à dix jours des masses d'air ayant rejoint Summit entre 1944 et 1989. Le tableau V.1 présente une synthèse de leur analyse, avec la distribution de l'origine des masses d'air à 500 et 700 hPa.

	Origine des rétrotrajectoires à 10 jours (%)			
	Amérique du Nord	**Pacifique Nord**	**Asie de l'Est**	**Europe et Asie Centrale**
Masses d'air 500 hPa	30	25	36	9
Masses d'air 700 hPa	81	10	4	5

Tableau V.1. Distribution suivant leurs origines (en %) des masses d'air qui rejoignent Summit en dix jours. Adapté de Khal *et al.* (1997).

Kahl *et al.* (1997) reproduisent bien par leurs rétrotrajectoires la circulation zonale et le flux d'ouest dominant, plus marqué en altitude et plus puissant en hiver. Ainsi, la majorité des masses d'air qui atteignent Summit proviennent du Pacifique Nord ou de l'Asie de l'Est et survolent l'Amérique du Nord comme l'illustrent les travaux de Bory *et al.* (2003). Ces auteurs montrent que les poussières minérales de l'enregistrement récent de NorthGRIP ont très majoritairement pour origine les zones désertiques d'Asie. De même, Patris *et al.* (2002) ne voient pas d'évolution des dépôts en soufre anthropique à Summit vers ~1950, alors qu'au milieu du XX^{ème} siècle les sources se sont progressivement déplacées d'Amérique du Nord vers l'Eurasie et l'Asie de l'Est. L'influence de l'Europe est la plus faible. La situation de Summit est donc différente de celle des zones arctiques de basses altitudes, où la majorité des masses d'airs proviennent d'Europe (Stohl, 2006).

Les travaux de Kahl *et al.* (1997) montrent que le temps nécessaire aux masses d'air pour être amenées depuis les latitudes tempérées et industrialisées jusqu'à Summit est de l'ordre de quelques jours. Ce transport est suffisamment court pour permettre l'enregistrement dans les neiges de Summit de pollutions d'origines naturelles comme les particules émises par les feux de forêts boréaux (Stohl *et al.*, 2006), ou d'origines anthropiques comme les métaux lourds liés aux aérosols (e.g. Boutron *et al.*, 1998; McConnell, 2002; Rauch *et al.*, 2003). Hg° a un temps de vie de 6 à 24 mois (Lamborg *et al.*, 2002b) largement supérieur aux échelles de temps discutées ici. C'est l'ensemble des sources des latitudes tempérées qui vont pouvoir influencer l'atmosphère de Summit.

En conclusion, la circulation atmosphérique zonale marquée et active en altitude transporte rapidement depuis les latitudes tempérées nord jusqu'au site de Summit des pollutions variées. Summit enregistre donc pour Hg° un signal global des latitudes tempérées, où se concentrent presque la totalité des sources anthropiques. Enfin, on peut noter qu'à Summit l'air est renouvelé plus vite qu'au niveau de la mer et que le phénomène d'*artic haze* n'existe pas (Barrie, 1986; Stohl, 2006). Enfin, seulement 10% de l'atmosphère du Groenland central en hiver, et 2,5 % en été est d'origine stratosphérique (Stohl, 2006).

V.1.3.2. Gradient de concentration au sein de l'hémisphère nord

La circulation atmosphérique zonale que nous avons décrite dans le paragraphe précédent trouve une illustration dans les profils latitudinaux des concentrations atmosphériques en Hg° réalisés à bord des navires scientifiques entre l'Europe et l'Atlantique Sud. De telles mesures ont été réalisées dès 1977, et nous les rapportons ici (cf. figure V.6), chacune avec l'intervalle de concentrations en mercure élémentaire gazeux reconstruit à l'année considérée. Ces données nous ont été fournies par Franz Slemr, du MPI (Mayence, Allemagne).

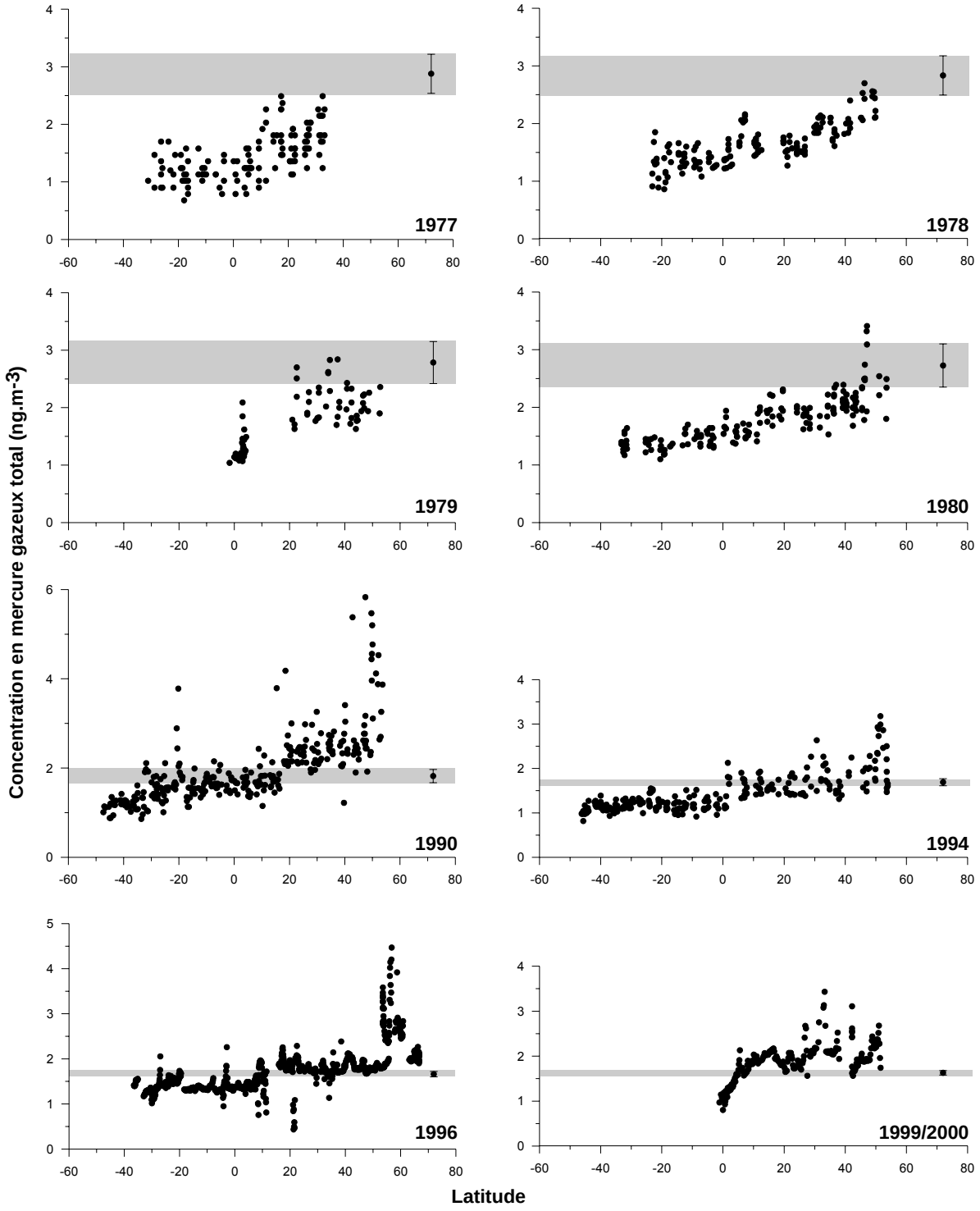


Figure V.6. Intervalles de concentrations atmosphériques reconstruites en Hg° à Summit (bandes grisées), et distributions latitudinales des niveaux en TGM sur l'Atlantique pour les années 1977, 1978, 1979 et 1980 (Slemr *et al.*, 1985), 1990 (Slemr et Langer, 1992), 1994 (Slemr *et al.*, 1995) 1996 et 1999/2000 (Temme *et al.*, 2003b). On peut assimiler mercure gazeux total (ou TGM) et Hg°. Les mesures ont été corrigées des contaminations provenant des bateaux.

Une première lecture de la figure V.6 montre que notre reconstruction est parfois en accord avec les niveaux mesurés au dessus de l'Atlantique (e.g. en 1994), parfois supérieure (e.g. en 1977), parfois inférieure (e.g. en 1999).

Lors des campagnes de 1996 et 1999/2000, Temme *et al.* (2003b) se sont intéressés plus finement à l'origine des pics de concentrations en Hg°. En 1999/2000, ils identifient une contribution de feux de biomasse africains au sud de 30°N. En 1996, ils associent grâce à des mesures de CO les fortes concentrations en Hg° observées à ~60°N à une masse d'air anthropisée d'origine nord-américaine. De telles études, inexistantes entre 1977 et 1994, montrent que ces profils mesurés sur une dizaine de jours (toujours entre les mois d'octobre et de novembre, à l'exception de 1999/2000, où les données sont collectées fin décembre et début janvier) sont facilement influencés par des phénomènes à durée limitée dans le temps. Peut-on alors rigoureusement extrapoler ces séries de mesures pour en tirer des tendances d'évolution des concentrations en Hg° atmosphérique ? Par exemple, Slemr et Langer (1992) suggèrent à partir de mesures réalisées sur l'Atlantique en 1980 et 1990 que les concentrations en Hg° ont connu une augmentation globale dans l'hémisphère nord pendant cette décennie. Les variabilités spatiale et temporelle qui séparent ces deux enregistrements obtenus en 1980 et 1990 sont reproduites en deux mois de mesures dans le Pacifique Nord par Fitzgerald (1995). Cet auteur met alors en garde sur l'interprétation globale des mesures réalisées à bord des navires océanographiques, et démontre le besoin d'un réseau dense de mesures continues pour la caractérisation de Hg° dans l'atmosphère.

Connaitre l'évolution des niveaux de Hg° suivant la latitude reste cependant une information très riche. Tous les enregistrements reportés ici mettent en évidence un gradient de concentration pour le mercure élémentaire gazeux au sein même de l'hémisphère nord, avec des niveaux plus élevés aux latitudes tempérées, principales zones d'émission anthropique.

Les modèles atmosphériques globaux qui intègrent la variabilité spatiale des émissions anthropiques et naturelles et celle des processus d'oxydoréduction du mercure dans l'atmosphère reproduisent un gradient de concentration entre l'équateur et le pôle nord (e.g. Shia *et al.*, 1999; Seigneur *et al.*, 2001; Dastoor et Larocque, 2004; Selin *et al.*, 2007). En revanche, ils proposent généralement pour 1999/2000 des concentrations sur l'Atlantique inferieures aux mesures de Temme *et al.* (2003) comme l'illustre en exemple la figure I.4 (travaux de Selin *et al.*, 2007). Ces différences entre modèles et mesures sont mal comprises, mais confirment que les données collectées sur les océans doivent être considérées avec précaution.

L'analyse des profils de mesures sur l'Atlantique suggère que le signal reconstruit au centre du Groenland n'est pas extrapolable à l'ensemble de l'hémisphère nord, mais peut en revanche être représentatif de l'atmosphère des moyennes et hautes latitudes. Cette

conclusion s'accorde avec le schéma de circulation atmosphérique décrit précédemment (cf. § V.1.3.1).

V.1.4. Conclusions

La confrontation de notre reconstruction atmosphérique des concentrations en Hg° et d'un ensemble varié de données décrivant le cycle atmosphérique du mercure montre que :

- Les scénarios décrivant une évolution globale des concentrations atmosphériques en Hg° avec un maximum dans les années 1980 (Slemr *et al.*, 2003), ou une évolution nulle depuis trente ans (Lindberg *et al.*, 2007), sont peu probables.
- On ne peut parler d'évolution globale à l'échelle de l'hémisphère nord : il existe un gradient positif de concentration des basses vers les hautes latitudes. Les concentrations reconstruites sur le site de Summit sont ainsi représentatives des moyennes et hautes latitudes nord, mais ne peuvent pas être extrapolées à l'ensemble de l'hémisphère.
- Les émissions anthropiques sont responsables d'un maximum des concentrations atmosphériques en Hg° dans les années 1970. Les concentrations en Hg° suivent les variations des émissions anthropiques.
- Les archives sédimentaires et les tourbières nous renseignent sur les dépôts en Hg(II), mais apportent un signal qui mélange l'évolution des émissions en espèces mercurielles divalentes, l'évolution des processus chimiques atmosphériques ou encore certains processus de diagenèse. L'interprétation de ces archives est donc délicate. Notre étude montre qu'aux hautes latitudes, elles ne permettent pas de retracer l'évolution de l'espèce majeure atmosphérique, Hg°.

Enfin, on peut noter que le bon accord sur les dix dernières années entre données instrumentales et reconstruction atmosphérique est une confirmation que les processus chimiques d'oxydoréduction en surface du névé de Summit n'influencent pas l'enregistrement à long terme contenu dans l'air du névé.

V.2. REPONSE DE L'ATMOSPHERE AUX PRESSIONS ANTHROPIQUES

L'évolution du contenu atmosphérique en mercure aux hautes et moyennes latitudes nord semble répondre aux émissions anthropiques. Nous discutons dans cette section quelles

modifications naturelles du cycle biogéochimique du mercure peuvent également avoir influencé le réservoir atmosphérique.

V.2.1. Evolution des sources naturelles au XX^{ème} siècle

Les sources anthropiques de mercure influencent considérablement le réservoir atmosphérique. Cependant, il est intéressant de discuter le rôle des sources naturelles et leurs évolutions à l'échelle du siècle dernier.

Les sources naturelles émettent majoritairement le mercure sous sa forme élémentaire gazeuse et sont estimées à ~2000 t.an^{-1} (cf. § I.3.1). L'incertitude sur ces estimations est forte car les flux naturels se confondent avec la réémission depuis les surfaces continentales et océaniques du mercure anthropique préalablement déposé. L'évolution des sources naturelles depuis 1900 et leurs influences sur le contenu atmosphérique en Hg° est une question complexe. Les sols représentent le premier réservoir de mercure dans l'environnement avec plus d'un million de tonnes de mercure (Mason et Sheu, 2002). L'agriculture et les remaniements des sols par l'Homme, ou encore les feux de biomasse, sont susceptibles de favoriser la remobilisation du mercure vers les milieux aquatiques et l'atmosphère (Grigal, 2002). Cette remobilisation peut aussi être accélérée par des évolutions de la température des sols et des précipitations. De même, les transferts entre océans et atmosphère dépendent des températures de surface des océans et du schéma de circulation des eaux océaniques. Tous ces paramètres sont susceptibles d'avoir déjà été perturbés dans le cadre du changement global qu'entrainent les émissions anthropiques de gaz à effet de serre (IPCC, 2001).

Il est probable que les sources naturelles aient évolué au cours du XX^{ème} siècle. Il est délicat de se prononcer sur la nature et l'amplitude de cette évolution, mais on peut la supposer relativement lente en comparaison de l'évolution des sources anthropiques (qui affiche par exemple une diminution de 50% en dix ans, entre 1980 et 1990, cf. § I.3.2.3).

V.2.2. Hypothèses sur la nature et le rôle des puits naturels

Le contenu atmosphérique en Hg° est déterminé par l'équilibre entre sources anthropiques et naturelles, et puits naturels. Des modèles ont permis une quantification de ces puits naturels à l'échelle du cycle global du mercure (Mason *et al.*, 1995; Lamborg *et al.*, 2002b; Mason et Sheu, 2002). Quels sont les processus qui gouvernent cet équilibre ? Quelles sont les cinétiques de ces processus?

V.2.2.1. Quels puits naturels pour Hg° atmosphérique ?

Le transfert direct de Hg° sous sa forme gazeuse élémentaire vers d'autres réservoirs naturels peut être envisagé. De par sa faible solubilité, le passage du mercure élémentaire gazeux sous forme dissoute (DGM) dans les eaux océaniques de surface est négligeable. De fortes incertitudes sont encore associées à la quantification des flux de dépôts sec de Hg° sur les sols (Gustin *et al.*, 2006; Xin et Gustin, 2007). En revanche, la chimie atmosphérique et la végétation peuvent être des puits efficaces pour le mercure élémentaire gazeux atmosphérique.

Hg° peut être détruit ou produit dans l'atmosphère par une variété de processus chimiques en phases gazeuse et aqueuse (cf. § I.2.1). Une fraction du mercure oxydé se dépose rapidement sous formes divalentes sur les sols et océans. Une autre fraction est réduite et revient à l'état de Hg°. Compte tenu de l'état actuel de nos connaissances, les radicaux $OH^{\bullet}$ semblent être les oxydants les plus efficaces pour le mercure élémentaire gazeux atmosphérique. L'ozone est également un oxydant important, plus abondant mais présentant des cinétiques plus lentes. Pal et Ariya (2004a) ont rapporté récemment l'existence de mécanismes beaucoup plus rapides pour l'oxydation de Hg° par l'ozone, mais ces résultats sont encore en débat (Calvert et Lindberg, 2005). Selin *et al.* (2007) calculent un temps de vie moyen de quatre mois pour Hg° en considérant les processus d'oxydation par O_3 et $OH^{\bullet}$ seuls. Dans l'atmosphère, ces auteurs concluent à un temps de vie de huit mois en tenant compte des mécanismes de réduction de Hg(II) en phase aqueuse. Des processus d'oxydation rapides impliquant des radicaux halogénés peuvent amener à des temps de vie de Hg° de l'ordre de la journée dans les atmosphères polaires (e.g. Steffen *et al.*, 2007), les atmosphères marines (e.g. Laurier *et al.*, 2003), et dans la basse stratosphère (Murphy *et al.*, 2006).

Les cinétiques qui caractérisent la réactivité atmosphérique du mercure sont suffisamment élevées pour que les processus d'oxydation et de réduction représentent des flux considérables. L'oxydation domine, et fait de la chimie atmosphérique un puits très efficace pour le mercure élémentaire gazeux. Selin *et al.* (2007) en ne considérant que $OH^{\bullet}$ et O_3 comme oxydants, estiment à ~23 000 tonnes la quantité de mercure impliquée annuellement dans les processus d'oxydoréduction atmosphériques. Ce chiffre représente quatre fois le contenu actuel du réservoir atmosphérique, et dépasse largement l'ensemble des flux des émissions naturelles et anthropiques cumulés. Les niveaux globaux en radicaux $OH^{\bullet}$ ont varié dans une gamme de 10% autour d'une valeur moyenne $1{,}1\times10^{-6}$ radicaux.cm^{-3} depuis 25 ans, sans tendance marquée d'augmentation (Prinn *et al.*, 2005). L'efficacité du puits chimique a cependant pu légèrement s'accroître ces dernières décennies en réponse à des élévations locales des concentrations atmosphériques en ozone (Oltmans *et al.*, 2006).

La végétation est un autre puits potentiel pour le mercure élémentaire gazeux atmosphérique. Obrist (2007) en s'appuyant sur des mesures de concentration en mercure dans différents végétaux et sur des estimations globales de productivité de la biomasse, a estimé que cette dernière pouvait piéger 1000 tonnes de mercure par an. Cependant, ce transfert du mercure de l'atmosphère vers les végétaux est encore mal caractérisé et se fait sous forme élémentaire gazeuse, mais aussi sous formes mercurielles divalentes. Ce n'est alors plus la biomasse qui est le puits de Hg°, mais la chimie atmosphérique qui convertit préalablement Hg° en mercure divalent.

Des vitesses de dépôt de Hg° sur des surfaces végétales ont été mesurées à 0,01-0,05 $cm.s^{-1}$ (e.g. Lindberg *et al.*, 2002a). Les feuilles des végétaux peuvent en effet capturer Hg° par voie stomatale, mais aussi le réémettre (Hanson *et al.*, 1995; Ericksen *et al.*, 2003; Millhollen *et al.*, 2006; Obrist *et al.*, 2006). Le point de compensation autour duquel s'équilibre rapidement cet échange bidirectionnel dépend des végétaux et des concentrations atmosphériques. Le piégeage de Hg° par une espèce végétale ne sera effectif qu'à partir d'une valeur seuil de concentration atmosphérique (Ericksen et Gustin, 2004).

Le temps de réaction de la biomasse est court, et son efficacité pour piéger Hg° augmente lorsque ce gaz présente des concentrations atmosphériques élevées. Cependant, elle pourrait ne représenter qu'un stockage temporaire du mercure, avant de le réémettre vers l'atmosphère. Enfin, si on considère 1000 $t.an^{-1}$ (Obrist, 2007) comme une estimation déjà conséquente du piégeage par la biomasse, on est loin du chiffre des 16000 $t.an^{-1}$ pour l'oxydation de Hg° par OH et O_3 avancé par Selin *et al.* (2007). La chimie semble le puits principal, mais un rôle secondaire de la biomasse est à envisager.

V.2.2.2. Un cycle atmosphérique rapide régulé par le puits chimique

Les concentrations en Hg° reconstruites pour le site de Summit représentent l'atmosphère aux moyennes et hautes latitudes de l'hémisphère nord (cf § V.1.3). Considérant pour cette zone une concentration moyenne actuelle de ~1,65 $ng.m^{-3}$, et un niveau de ~3 $ng.m^{-3}$ en ~1970, on calcule que l'atmosphère contenait ~1250 tonnes supplémentaires de Hg° il y a 35 ans. Ce chiffre est très approximatif, mais néanmoins fournit un ordre de grandeur intéressant. Le puits chimique et la biomasse peuvent-ils avoir piégé ces ~1250 tonnes de mercure atmosphérique entre ~1970 et ~1995 ?

On peut également considérer que l'atmosphère est capable de s'adapter quasi immédiatement aux variations des sources en mercure élémentaire gazeux. Sa concentration en Hg° devient alors l'expression de l'équilibre entre sources et puits, et les variations de cette concentration traduisent l'évolution de cet équilibre. Les processus

d'oxydoréduction impliquant le mercure dans l'atmosphère sont variés et nombre d'entre eux présentent des cinétiques rapides. A une échelle globale, on modélise des flux conséquents de réduction et d'oxydation au sein de l'atmosphère (cf. § V.2.2.1). De plus, on observe aux moyennes et hautes latitudes nord que les concentrations atmosphériques en Hg° suivent les évolutions des émissions anthropiques sans montrer de décalage temporel (cf. V.1). Ces éléments amènent à conclure qu'effectivement le puits chimique s'adapte aux changements rapides des sources anthropiques, et qu'il permet à l'atmosphère d'être en permanence dans un état d'équilibre.

V.3. QUELLES IMPLICATIONS POUR LE CYCLE DU MERCURE ?

Nos conclusions sont en accord avec les travaux de Lindberg *et al.* (2007). Ces auteurs estiment que le cycle du mercure dans l'atmosphère et dans les eaux océaniques de surface (entre la surface et 100 mètres de profondeur) est suffisamment rapide pour permettre à ces deux réservoirs d'atteindre en quelques années un nouvel état d'équilibre (en réponse à une évolution des sources). Quelles sont les implications présentes et futures d'un puits chimique atmosphérique si efficace ?

V.3.1. Conséquences globales d'un puits chimique atmosphérique efficace

Un puits chimique atmosphérique très efficace limite-t-il l'impact spatial des émissions anthropiques ? Deux facteurs principaux, la vitesse d'oxydation de Hg° dans l'atmosphère et la vitesse de dépôt des espèces mercurielles divalentes, déterminent si cet impact sera local, régional ou global (Lindberg *et al.*, 2007). A une échelle locale, le dépôt rapide des espèces divalentes à proximité de leur lieu d'émission aura toujours un impact évident. Les concentrations élevées en Arctique reconstruites pour Hg° dans les années 1970 montrent qu'un impact régional fort est possible par un transport rapide du mercure sous sa forme élémentaire gazeuse avant son transfert vers les compartiments continentaux et océaniques par le puits chimique. La pollution au mercure ne connait pas les frontières. Plus les émissions anthropiques seront conséquentes, plus elles auront un impact à grande échelle. Ainsi, les émissions anthropiques actuelles sont plus faibles qu'il y a 35 ans, et leur impact à un niveau régional est beaucoup plus limité. Enfin, l'existence d'un gradient latitudinal de concentration au sein de l'hémisphère nord même à des périodes d'émissions anthropiques conséquentes (fin des années 1970) suggère que l'impact global de ces émissions est limité. L'atmosphère n'est pas un lieu de stockage pour le mercure, mais un lieu de transit. Hg° est la forme majoritaire émise dans l'atmosphère si on considère l'ensemble des sources

naturelles et anthropiques. Le mercure que l'atmosphère reçoit sous la forme élémentaire gazeuse est rapidement transféré vers les autres compartiments environnementaux sous une forme divalente. Il devient alors disponible pour la méthylation dans les écosystèmes terrestres ou aquatiques. L'efficacité de ce transfert dépend des paramètres environnementaux qui contrôlent le puits chimique atmosphérique, et les impacts peuvent être localement plus importants.

V.3.2. Implications à des échelles locales : exemple de l'Arctique

Entre ~1950 et ~1990, soit pendant quarante ans, les concentrations atmosphériques en Hg° en Arctique ont dépassé les niveaux actuels, jusqu'à les doubler en ~1970. Les processus atmosphériques d'oxydation du mercure élémentaire gazeux peuvent être extrêmement rapides et amener à un épuisement quasi complet des basses couches de la troposphère au printemps lors des événements d'AMDEs (cf. § I.4.2). Le devenir du mercure déposé pendant les AMDEs est encore mal caractérisé. On suppose cependant que ces processus d'oxydation singuliers pourraient être une des portes d'entrée du mercure dans les écosystèmes arctiques contaminés par ce polluant depuis au moins trente ans (cf. § I.4.1). Ce transfert potentiel de mercure par les AMDEs depuis l'atmosphère vers les écosystèmes a pu être plus important dans le passé lorsque les concentrations atmosphériques en Hg° étaient plus élevées. La bioaccumulation du mercure dans la chaîne alimentaire qu'on observe aujourd'hui a pu être amplifiée par ces transferts plus forts dans le passé.

V.3.3. Implications futures

L'atmosphère s'adapte rapidement à une évolution des sources anthropiques, traduisant à des échelles régionales un nouvel état d'équilibre par un nouveau niveau de fond de Hg°.
Une meilleure compréhension du fonctionnement du réservoir atmosphérique au sein du cycle du mercure est essentielle pour mieux estimer l'impact d'une réduction des émissions anthropiques sur la contamination des écosystèmes. Ce travail est nécessaire pour définir des politiques de réduction d'émission efficaces. Les sources anthropiques étant relativement bien contraintes, plus les processus d'oxydation du mercure élémentaire gazeux atmosphérique seront considérés rapides, plus il faudra envisager une réémission importante depuis les surfaces naturelles pour conserver une atmosphère en équilibre. Cette forte réémission est une conséquence de la grande mobilité du mercure dans l'environnement qui n'est piégé de façon durable que très lentement. Tant qu'il est mobile, le mercure peut être converti, échangé, et peut contaminer les écosystèmes. Finalement, un

puits chimique efficace sous-entend des échanges conséquents entre réservoirs naturels, et un impact à long terme sur l'environnement des émissions humaines.

Les émissions anthropiques ont effectivement diminué depuis trente ans, et les problèmes de contamination des écosystèmes au mercure n'ont pas disparu. Elles se sont stabilisées depuis quinze ans, mais comment vont-elles évoluer dans le futur ? La stabilisation actuelle est la combinaison d'une diminution des sources d'Amérique du Nord et d'Europe, et d'une augmentation des sources principalement asiatiques (cf. § I.3.2.3). La tendance à la baisse des émissions en Amérique du Nord et en Europe devrait se poursuivre : Pacyna *et al.* (2006a) estiment que suivant les scénarios de développement économique que connaitra l'Europe ces quinze prochaines années, ses émissions en mercure pourraient chuter de 20 à 80 %. Cependant, de telles réductions seront négligeables devant l'augmentation attendue des émissions asiatiques, principalement chinoises (Friedli *et al.*, 2004; Streets *et al.*, 2005; Wong *et al.*, 2006; Pan *et al.*, 2007). Streets *et al.* (2005) rapportent pour l'année 2000 une estimation des émissions globales chinoises (sans tenir compte des émissions naturelles et de processus de réémission) de 536 ± 236 tonnes ce qui est en accord avec Pacyna *et al.* (2006b). Ces mêmes auteurs proposent une estimation à ~575 tonnes pour 2001 et à ~750 tonnes pour 2004. Cette augmentation rapide traduit une forte pression démographique et un développement économique peu contraint par des politiques de respect environnemental. La Chine concentre les industries émettrices de mercure (mines, métallurgie…) et utilise très largement le charbon comme source d'énergie. Selon un rapport récent de l'US Energy Information Administration (2005), la consommation mondiale en charbon entre 1990 et 2001 s'est élevée à ~4500 millions de tonnes par an. En 2001, la Chine a consommé ~1270 millions de tonnes de charbon, soit 23% du total mondial. Dans les 25 prochaines années, la consommation mondiale devrait augmenter et atteindre ~6800 millions $t.an^{-1}$. Un tiers de ce charbon sera consommé par la Chine.

Si des mesures de régulation ne sont pas mises en place rapidement dans les économies émergentes, on peut s'attendre à voir les émissions mondiales en mercure de nouveau s'élever significativement. Une conséquence sera probablement une augmentation des niveaux moyens atmosphériques en Hg° à des échelles régionales, autour de l'Est asiatique, voire à des échelles plus globales. Cette augmentation s'accompagnera d'un transfert accéléré du mercure anthropique vers les écosystèmes, lieux de méthylation et de bioaccumulation.

Enfin, le XXI^{ème} siècle sera marqué par des changements globaux majeurs, réponses de l'environnement à l'augmentation des teneurs en gaz à effet de serre dans l'atmosphère. Ces changements auront un impact complexe sur le cycle du mercure, et affecteront probablement le temps de vie du mercure élémentaire gazeux atmosphérique.

Quelles seront les conséquences sur la mobilité du mercure dans les sols et les océans d'une élévation des températures (atmosphériques et océaniques) et d'une perturbation du schéma des précipitations ? Comment réagira le puits de biomasse ? Comment le puits chimique évoluera-t-il ? On connaitra peut être une augmentation de la capacité oxydante de l'atmosphère, avec des concentrations moyennes en ozone plus importantes. Les émissions d'aérosols seront-elles plus conséquentes ? Les environnements polaires aux hautes latitudes risquent d'être particulièrement bouleversés par le réchauffement climatique. On annonce par exemple la disparition de la glace de mer en été sur l'Océan Arctique d'ici 2050. Quelles en seront les conséquences sur les AMDEs ? Sur le cycle du mercure ?

En conclusion, la période de stabilité qui caractérise le cycle du mercure depuis une dizaine d'années est probablement provisoire. On peut s'attendre à des évolutions, rapides en ce qui concerne le compartiment atmosphérique, sous les pressions des activités anthropiques et des changements environnementaux. Il est probable que ces évolutions s'accompagneront d'une aggravation de la pollution au mercure des écosystèmes.

Conclusions et perspectives

« New and innovative approaches are needed […] to answer the question as to whether Hg is increasing or decreasing in the biogeochemically active reservoirs at Earth's surface »
(Lindberg *et al.*, 2007)

Une des conclusions formulées par les scientifiques réunis à la 8ème conférence internationale « Mercury as a global pollutant » à Madison (WI, USA) en août 2006 était la nécessité de mieux caractériser les évolutions passées du cycle global du mercure grâce à de nouvelles approches. Nous avons apporté un élément de réponse à cette question en réalisant une étude complète du mercure élémentaire gazeux sur le site de Summit (Groenland central) dans la basse atmosphère, le manteau neigeux et le névé. Nous avons réussi, en couplant mesures sur le terrain, mises au point analytiques en laboratoire et efforts de modélisation, à reconstruire l'évolution des concentrations passées en Hg°. Les implications de ce travail sont nombreuses et uniques.

Nous n'avons observé aucun épisode de pluie de mercure (ou AMDEs) au centre du Groenland aussi bien pendant l'été 2005 que pendant le printemps 2006. Ce résultat était prévisible puisque les enregistrements des concentrations atmosphériques en ozone n'ont jamais mis en évidence d'ODEs (ozone depletion events) à Summit. Des observations similaires ont été rapportées en Antarctique pour le site de Pôle Sud (Brooks *et al.*, 2007a). La chimie des halogènes, très active dans l'atmosphère au printemps à proximité des océans en Arctique et Antarctique, n'existe donc pas en altitude sur les calottes polaires. Peut-on en déduire pour autant que ces considérables surfaces enneigées ne jouent aucun rôle au sein du cycle du mercure ?
Nos mesures dans les premiers mètres de neige à Summit montrent au contraire que les interactions entre ces surfaces enneigées et la basse atmosphère sont fortes. Pour la première fois, nous avons caractérisé la dynamique du mercure élémentaire gazeux dans l'air interstitiel du manteau neigeux d'un site polaire continental, de 40 à 330 cm de profondeur. Nous y avons observé une réactivité complexe du mercure, associant mécanismes photolytiques et nocturnes de destruction et de production de Hg°. L'association de ces mécanismes chimiques encore mal caractérisés s'est traduite par une double cyclicité des concentrations en mercure gazeux, journalière et saisonnière. De tels

processus auraient pu altérer la fonction de transfert de ce gaz, et rendre impossible la reconstruction de la composition atmosphérique passée en Hg°, objectif final de cette étude.

Nous avons, par des travaux préliminaires en laboratoire, testé, adapté et validé pour le mercure élémentaire gazeux la méthode classique de prélèvement d'air du névé. Sur le terrain, l'échantillonnage a été réalisé en collaboration avec plusieurs équipes américaines (CRREL, Bowdoin College, UCSD) de la surface jusqu'au close-off, c'est-à-dire jusqu'à la transition névé-glace (située dans notre cas à ~81,5 mètres de profondeur). En utilisant des modèles de diffusion nous avons montré dans un premier temps que les processus chimiques de surface n'influençaient pas l'enregistrement atmosphérique à long terme contenu dans l'air du névé profond. Ensuite, nous avons déterminé la fonction de transfert de Hg° pour le site de Summit, et nous l'avons utilisé pour proposer une enveloppe de concentrations en Hg° pour l'atmosphère du dernier siècle. Les incertitudes associées à cette reconstruction nous ont permis de la considérer fiable depuis 1950. Un tel résultat a des implications sur notre connaissance du cycle du mercure et sur ses évolutions passées.

L'hypothèse retenue jusqu'à aujourd'hui par la communauté scientifique quant aux concentrations atmosphériques en Hg° passées est une non-évolution globale depuis trente ans. Nos mesures montrent que les concentrations atmosphériques pour ce gaz ont connu des niveaux doubles des niveaux actuels dans les années 1970. Ce résultat est à nuancer car nous suggérons que l'évolution des concentrations atmosphériques en Hg° dans l'hémisphère nord au cours du dernier siècle n'a pas été homogène. Les niveaux élevés que nous avons reconstruits aux hautes latitudes ne peuvent être extrapolés à l'ensemble de l'hémisphère. Cette conclusion est cohérente avec le comportement de l'atmosphère qui semble réagir très vite aux variations d'émissions anthropiques et se trouver dans un état d'équilibre en quasi permanence. La chimie atmosphérique est un puits extrêmement efficace et rapide qui pourrait expliquer ces temps de réponse courts du système atmosphérique même si les mécanismes impliqués sont encore mal compris. Enfin, les variations de concentrations que nous mettons en évidence correspondent à des quantités de mercure presque négligeables devant celles qui sont véhiculées par l'atmosphère des sources anthropiques vers les réservoirs océaniques et continentaux.

Nos résultats montrent donc la capacité de l'atmosphère à s'adapter rapidement aux augmentations ou diminutions des émissions anthropiques. Les concentrations atmosphériques pourraient de nouveau évoluer dans le futur, tout particulièrement en relation avec des émissions de plus en plus conséquentes des pays émergents et de la Chine. Les flux de mercure échangés entre les différents compartiments naturels risquent alors d'augmenter encore. L'atmosphère agit comme un lieu d'échange entre ces compartiments. Elle transforme le mercure élémentaire gazeux peu toxique en des formes divalentes qui, après dépôts, deviennent disponibles à la méthylation dans les écosystèmes

et donc toxiques. L'atmosphère est alors un lieu de pré-toxification : toute augmentation des vitesses d'oxydation conduit à une amplification de la contamination.

Les prospectives de travaux futurs sont nombreuses. L'étude du mercure sur des sites situés au cœur des plateaux polaires groenlandais et antarctique doit se poursuivre. Nous n'avons mesuré que Hg° dans l'atmosphère à Summit, mais il serait intéressant de caractériser les formes gazeuses réactives et particulaires du mercure (RGM et PM). En effet, Brooks *et al.* (2007a) ont observé des niveaux très élevés en RGM et PM à Pole Sud (entre 100 et 1000 pg.m-3), témoins d'une chimie très active dans les premiers centimètres au dessus de la surface de la neige. Un phénomène si spectaculaire aurait-il pu s'observer à Summit ? Pourrait-il être observé sur d'autres sites Antarctique, comme Dôme Concordia ?
Une fois de plus, nos mesures révèlent une chimie complexe du mercure dans un manteau neigeux arctique. Nos observations présentent des similarités et des différences avec d'autres études rapportées pour des sites et des périodes différentes. Elles montrent que la caractérisation de ces processus ne peut se faire que par des mesures en continu sur un site choisi et bien caractérisé (météorologie, composition chimique de la neige, propriétés physiques du manteau neigeux).
Nous ouvrons des perspectives de recherche considérables en montrant qu'il est expérimentalement possible d'extraire un signal en Hg° de l'air du névé. Des mesures similaires sur le site de Dôme C sont en projet au LGGE. L'Antarctique étant loin des sources anthropiques de l'hémisphère nord, on peut s'attendre à reconstruire une évolution des concentrations en Hg° très différente de celle de Summit, ne montrant pas un maximum dans les années ~1970, mais plutôt une croissance régulière depuis le début du siècle. L'Antarctique pourrait alors nous renseigner sur l'évolution du niveau de fond atmosphérique, alors que le l'enregistrement du Groenland porte la marque des activités humaines. Evidemment, une étude préalable des processus chimiques de surface sera indispensable : aucun manteau neigeux n'a été observé inerte par rapport au mercure et la production de Hg° dans l'air interstitiel a été observé à Pole Sud (Brooks *et al.*, 2007a). Ces processus se sont révélés sans conséquence pour la détermination de la fonction de transfert de Hg° à Summit, mais rien ne permet d'affirmer qu'il en sera de même à Dôme C.
La suite logique de ce travail est l'analyse du mercure élémentaire gazeux piégé dans les bulles de la glace profonde pour reconstruire le signal atmosphérique plus loin dans le passé, sur les dernières centaines, milliers, dizaines de milliers, pourquoi pas centaines de milliers d'années ! La connaissance des concentrations atmosphériques en Hg° sur les siècles passés renseignera sur l'état préindustriel du cycle du mercure. Observera-t-on à l'échelle de quelques millénaires un gradient inter-hémisphérique naturel en comparant les reconstructions obtenues dans les hémisphères nord et sud ? Peut-on imaginer se

renseigner ainsi sur l'importance relative des sources naturelles de Hg°, plutôt océaniques dans l'hémisphère sud, plutôt continentales et végétales dans l'hémisphère nord ? A l'échelle de temps des alternances entre cycles glaciaires et interglaciaires, Hg° étant volatil, se révélera-t-il être un « paléo-thermomètre » atmosphérique ?

Un procédé d'extraction de l'air piégé dans la glace, adapté du système utilisé pour le méthane, a été développé pendant cette thèse. Néanmoins, il y a toujours un véritable défi technologique à relever pour mesurer Hg° dans des volumes de quelques cm^3 (l'air représente ~10% du volume de la glace). Le développement d'une méthode innovante laser a été initié et sera poursuivi. Théoriquement, un outil laser performant pourrait également évaluer les abondances isotopiques relatives de Hg° dans un échantillon gazeux. Les rapports isotopiques du mercure varient légèrement suivant le milieu considéré (charbon, végétation, cinabres) et des travaux préliminaires montrent dans les sédiments leur évolution entre les époques préindustrielle et moderne avec des fractionnements maximaux de 0,6 % (Foucher et Hintelmann, 2006). Les abondances isotopiques de Hg° dans les archives glaciaires pourraient-elles permettre d'étudier les sources du mercure et leur évolution dans le temps (comme c'est le cas pour le plomb par exemple), et ainsi de progresser dans notre compréhension globale du cycle du mercure ? La mobilité du mercure est importante, et les nombreuses transformations physico-chimiques qui le caractérisent dans l'environnement peuvent entrainer un fractionnement isotopique qui perturbe la signature des sources. Cette perturbation risque d'être très marquée pour les espèces divalentes présentes dans les archives lacustres, mais moins importante pour le mercure élémentaire gazeux des carottes de glace. Les émissions naturelles se font en effet directement sous forme Hg°.

Enfin, l'information obtenue sur Hg° à partir de l'air contenu dans les archives glaciaires peut-elle être couplée à l'information obtenue sur les dépôts en mercure divalent (total et réactif) contenu dans la neige ? Une étude récente (Jitaru *et al.*, in prep.) confirme des dépôts en mercure divalent plus élevés au centre de l'Antarctique pendant les périodes glaciaires (observation déjà suggérée par les travaux de Vandal *et al.*, 1993). Ces dépôts en Hg(II) plus conséquents qu'aujourd'hui pourraient être expliqués par une chimie des halogènes plus active sur les côtes antarctiques en période glaciaire et par un transport de poussières important, ce qui favoriserait la formation de PM et le transport du mercure dans les zones polaires continentales. Quelle sera la signature de tels processus sur les concentrations atmosphériques en Hg° ? D'une façon plus générale, nous avons discuté dans le chapitre V le rôle prépondérant de l'ozone et des radicaux $OH^{\bullet}$ dans le cycle atmosphérique du mercure. Peut-on espérer obtenir une information indirecte sur ces oxydants en comparant l'évolution des concentrations en Hg° et celle des dépôts d'espèces mercurielles divalentes. Pourrait-on construire un indicateur de la capacité oxydante de l'atmosphère ?

Les perspectives de recherche sont nombreuses. Certaines sont déjà très concrètes, d'autres sont encore lointaines mais tout autant passionnantes. Il faudra cependant toujours garder en mémoire que l'enregistrement ancien de la glace peut être altéré par des processus chimiques de surface différents des processus actuels si on considère des périodes de climat distinct de l'actuel (par exemple des périodes glaciaires). Ceci est vrai pour le mercure aussi bien sous sa forme gazeuse élémentaire que sous ses formes divalentes. La comparaison des enregistrements obtenus à partir de plusieurs sites devrait permettre de lever ces incertitudes.

Références bibliographiques

Aballain, O., **2002**. Reconstruction de l'évolution passée du rapport isotopique $^{13}C/^{12}C$ du méthane atmosphérique, à partir de l'analyse de l'air extrait du névé polaire. Thèse de doctorat, Université Joseph Fourier, Grenoble.

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

Albert, M. R. et Shultz, E. F., **2002**. Snow and firn properties and air-snow transport processes at Summit, Greenland. *Atmospheric Environment*, *36 (15-16)*, 2789-2797.

Amyot, M., Southwork, G., Lindberg, S., Hintelmann, H., Lalonde, J. D., Ogrinc, N., Poulain, A. J. et Sandilands, K. A., **2004**. Formation and evasion of dissolved gaseous mercury in large enclosures amended with $^{200}HgCl_2$. *Atmospheric Environment*, *38 (26)*, 4279-4289, doi:10.1016/j.atmosenv.2004.05.002.

Ariya, P. A., Dastoor, A. P., Amyot, M., Schroeder, W. H., Barrie, L. A., Anlauf, K., Raofie, F., Ryzhkov, A., Davignon, D., Lalonde, J. D. et Steffen, A., **2004**. The Artic, a sink for mercury. *Tellus*, *56B*, 397-403.

Ariya, P. A., Khalizov, A. et Gidas, A., **2002**. Reactions of gaseous mercury with atomic and molecular halogens: kinetics, product studies, and atmospheric implications. *Journal of Physical Chemistry A*, *106 (32)*, 7310 -7320.

Arnaud, L., **1997**. Modélisation de la transformation de la neige en glace à la surface des calottes polaires ; Etude du transport des gaz dans ces milieux poreux. Thèse de doctorat, Université Joseph Fourier, Grenoble.

Arnaud, L., Barnola, J.-M. et Duval, P., **2000**. Physical modeling of the densification of snow/firn and ice in the upper part of polar ice sheets., *dans* Physics of Ice Core Records (Hondoh, T., Ed.), Hokkaido University Press, Sapporo, Japan.

Aspmo, K., Gauchard, P. A., Steffen, A., Temme, C., Berg, T., Balhmann, E., Banic, C., Dommergue, A., Ebinghaus, R., Ferrari, C., Pirrone, N., Sprovieri, F. et Wibetoe, G., **2005**. Measurements of atmospheric mercury species during an international study of mercury depletion events at Ny-Alesund, Svalbard, spring 2003. How reproducible are our present methods? *Atmospheric Environment*, *39*, 7607-7619.

Aydin, M., Saltzman, E., De Bruyn, W. J., Montzka, S. A., Bulher, J. H. et Battle, M., **2004**. Atmospheric variability of methyl chloride during the last 300 years from an Antarctic ice core and firn air. *Geophysical Research Letters*, *31*, L02109, doi:10.1029/2003GL018750.

Aydin, M., Williams, M. B. et Saltzman, E. S., **2007**. Feasibility of reconstructing paleoatmospheric records of selected alkanes, methyl halides, and sulfur gases from Greenland ice cores. *Journal of Geophysical Research*, *112*, D07312, doi:10.1029/2006JD008027.

Baker, P. G., Brunke, E. G., Slemr, F. et Crouch, A. M., **2002**. Atmospheric mercury measurements at Cape Point, South Africa. *Atmospheric Environment*, *36 (14)*, 2459-2465.

Banta, J. R. et McConnell, J. C., **2007**. Annual accumulation over recent centuries at four sites in central Greenland. *Journal of Geophysical Research*, *112*, D10114, doi:10.1029/2006JD007887.

Bard, S. M., **1999**. Global transport of anthropogenic contaminants and the consequences for the Arctic marine ecosystem. *Marine Pollution Bulletin*, *38 (5)*, 356-379.

Barnola, J.-M., Pimienta, P., Raynaud, D. et Korotkevich, Y. S., **1991**. CO_2-climate relationship as deduced from the Vostok ice core: a re-examination based on new measurements and on a re-evaluation of the air dating. *Tellus B*, *43*, 83-90.

Barrie, L. A., **1986**. Arctic air pollution - An overview of current knowledge. *Atmospheric Environment*, *20*, 643-663.

Bartels-Rausch, T., Jöri, M. et Ammann, M., **2002**. Adsorption of mercury on crystalline ice. Laboratory for radiochemistry and environmental chemistry, Annual Report 2002. Paul Scherrer Institut.

Bauer, D., D'Ottone, L., Campuzano-Jost, P. et Hynes, A. J., **2003**. Gas phase elemental mercury: a comparison of LIF detection techniques and study of the kinetics of reaction with the hydroxyl radical. *Journal of Photochemestry and Photobiology A*, *157*, 247-256.

Berg, T., Sekkeseter, S., Steinnes, E., Valdal, A.-K. et Wibetoe, G., **2003**. Springtime depletion of mercury in the European Arctic as observed at Svalbard. *The Science of The Total Environment*, *304*, 43-51.

Bergan, T. et Rodhe, H., **2001**. Oxidation of elemental mercury in the atmosphere; constraints imposed by global scale modelling. *Journal of Atmospheric Chemistry*, *40 (2)*, 191-212.

Bernard, S., Röckmann, T., Kaiser, J., Barnola, J.-M., Fisher, H., Blunier, T. et Chappellaz, J., **2006**. Constraints on N_2O budget changes since pre-industrial time from new firn air and ice core isotope measurements. *Atmospheric Chemistry and Physics*, *6*, 493-503.

Bidone, E. D., Castilhos, Z. C., Santos, T. L. S., Sousa, T. M. C. et Lacerda, L. D. L., **1997**. Fish contamination and human exposure to mercury in Tartarugalzinho river, Amapa state, Northern Amazon, Brasil. A screening approach. *Water Air and Soil Pollution*, *97*, 9-15.

Biester, H., Bindler, R., Martinez-Cortizas, A. et Engstrom, D. R., **2007**. Modeling the past atmospheric deposition of mercury using natural archives. *Environmental Science and Technology*, *41 (15)*, 4851-4860.

Bindler, R., **2003**. Estimating the natural background atmospheric deposition rate of mercury utilizing ombrotrophic bogs in southern Sweden. *Environmental Science and Technology*, *37 (1)*, 40-46.

Bindler, R., Renberg, I., Appleby, P. G., Anderson, N. J. et 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.

Bory, A. J. M., Biscaye, P. E. et Grousset, F. E., **2003**. Two distinct seasonal Asian source regions for mineral dust deposited in Greenland (NorthGRIP). *Geophysical Research Letters*, *30 (4)*, 1167.

Bottenheim, J., Gallant, A. C. et Brice, K. A., **1986**. Measurements of NO_y species and O_3 at 82°N latitude. *Geophysical Research Letters*, *13*, 113-116.

Boutron, C. F., Vandal, G. M., Fitzgerald, W. F. et Ferrari, C. P., **1998**. A forty-year record of mercury in central Greenland snow. *Geophysical Research Letters*, *25 (17)*, 3315-3318.

Bräunlich, M., Aballain, O., Marik, T., Jöckel, P., Brenninkmeijer, C. A. M., Chappellaz, J., Barnola, J.-M., Mulvaney, R. et Sturges, W. T., **2001**. Changes in the global atmopsheric methane budget over teh last decades inferred from ^{13}C and D isotopic analysis of Antarctic firn air. *Journal of Geophysical Research*, *106 (D17)*, 20465-20481.

Brooks, S., Arimoto, R., Lindberg, S. et Southwork, G., **2007a**. Antarctic polar plateau snow surface conversion of deposited oxidized mercury to gaseous elemental mercury with fractional long-term burial. *Atmospheric Environment*, 19-32, doi:10.1016/j.atmosenv.2007.05.029.

Brooks, S., Lindberg, S., Southwork, G. et Arimoto, R., **2007b**. Springtime atmospheric mercury speciation in th McMurdo, Antarctica coastal region. *Atmospheric Environment*, doi:10.1016/j.atmosenv.2007.06.038.

Brunke, E. G., Labuschagne, C. et Slemr, F., **2001**. Gaseous mercury emissions from a fire in the Cape Peninsula, South Africa, during January 2000. *Geophysical Research Letters*, *28 (8)*, 1483-1486.

Calvert, J. G. et Lindberg, S., **2005**. Mechanisms of mercury removal by O_3 and OH in the atmosphere. *Atmospheric Environment*, *39*, 3355-3367.

Camargo, J. A., **2002**. Contribution of Spanish-American silver mines (1570-1820) to the present high mercury concentrations in the global environment: a review. *Chemosphere*, *48 (1)*, 51-57.

Clarkson, T. W., **1972**. The pharmacology of mercury compounds. *Annual Review of Pharmacology and Toxicology*, *12*, 375-406.

Colbeck, S. C., **1989**. Air movement in snow due to wind pumping. *Journal of Glaciology*, *35 (120)*, 209-213.

Dastoor, A. P. et Larocque, Y., **2004**. Global circulation of atmospheric mercury: a modelling study. *Atmospheric Environment*, *38*, 147-161, doi:10.1016/j.atmosenv.2003.08.037.

Davis, L. E., Kornfeld, M., Mooney, H. S., Fiedler, K. J., Haaland, K. Y., Orrison, W. W., Cernichiari, E. et Clarkson, T. W., **1994**. Methylmercury poisoning: long-term clinical, radiological, toxicological, and pathological studies of an affected family. *Annals of Neurology*, *35*, 680-688.

Dibb, J. E., et al., **2007**. An overview of air-snow exchange at Summit, Greenland: Recent experiments and findings. *Atmospheric Environment*, *41 (24)*, 4995-5006.

Dietz, R., Riget, F. et Born, E. W., **2000**. Geographical differences of zinc, cadmium, mercury and selenium in polar bears (Ursus maritimus) from Greenland. *The Science of The Total Environment*, *245*, 25-47.

Dominé, F., Albert, M. R., Huthwelker, T., Jacobi, H.-W., Kokhanovsky, A. A., Lehning, M., Picard, G. et Simpson, W. R., **2007**. Snow physics as relevant to snow photochemistry. *Atmospheric Chemistry and Physics Discussions*, *7*, 5941-6036.

Dominé, F. et Shepson, P. B., **2002**. Air-snow interactions and atmospheric chemistry. *Science*, *297*, 1506-1510.

Dommergue, A., Balhmann, E., Ebinghaus, R., Ferrari, C. et Boutron, C., **2007**. Laboratory simulation of Hg° emissions from a snowpack. *Analytical and Bioanalytical Chemistry*, doi 10.1007/s00216-007-1186-2.

Dommergue, A., Ferrari, C. P., Poissant, L., Gauchard, P.-A. et Boutron, C. F., **2003**. Diurnal cycles of gaseous mercury within the snowpack at Kuujjuarapik/Whapmagoostui, Québec, Canada. *Environmental Science and Technology*, *37 (15)*, 3289-3297.

Donohoue, D. L., Bauer, D., Cossairt, B. et Hynes, A. J., **2006**. Temperature and pressure dependent rate coefficients for the reaction of Hg with Br and the reaction of Br with Br: a pulsed laser photolysis-pulsed laser induced fluorescence study. *Journal of Physical Chemistry*, *110*, 6623-6632.

Donohoue, D. L., Bauer, D. et Hynes, A. J., **2005**. Temperature and pressure dependent rate coefficients for the reaction of Hg with Cl and the reaction of Cl with Cl: a pulsed laser photolysis-pulsed laser induced fluorescence study. *Journal of Physical Chemistry A*, *109 (34)*, 7732-7741.

Döppenschmidt, A. et Butt, H.-J., **2000**. Measuring the thickness of the liquid-like layer on ice surfaces with atomic force microscopy. *Langmuir*, *16*, 6709 -6714.

Ebinghaus, R., Kock, H. H., Coggins, A. M., Spain, T. G., Jennings, S. G. et Temme, C., **2002a**. Long-term measurements of atmospheric mercury at Mace Head, Irish west coast, between 1995 and 2001. *Atmospheric Environment*, *36 (34)*, 5267-5276.

Ebinghaus, R., Kock, H. H., Temme, C., Einax, J. W., Löwe, A. G., Richter, A., Burrows, J. P. et Schroeder, W. H., **2002b**. Antarctic springtime depletion of atmospheric mercury. *Environmental Science and Technology*, *36 (6)*, 1238 -1244.

Ebinghaus, R. et Slemr, F., **2000**. Aircraft measurements of atmospheric mercury over southern and eastern Germany. *Atmospheric Environment*, *34*, 895-903.

Endo, T., Hotta, Y., Haraguchi, K. et Sakata, M., **2003**. Mercury Contamination in the red meat of whales and dolphins marketed for human consumption in Japan. *Environmental Science and Technology*, *37 (12)*, 2681-2685, doi:10.1021/es034055.

Engstrom, D. R. et Swain, E. B., **1997**. Recent declines in atmospheric mercury deposition in the Upper Midwest. *Environmental Science and Technology*, *31*, 960-967.

Ericksen, J. A. et Gustin, M. S., **2004**. Foliar exchange of mercury as a function of soil and air mercury concentrations. *Science of the Total Environment*, *324*, 271-279, doi:10.1016/j.scitotenv.2003.10.034.

Ericksen, J. A., Gustin, M. S., Schorran, D. E., Johnson, D. W., Lindberg, S. et Coleman, J. S., **2003**. Accumulation of atmospheric mercury in forest foliage. *Atmospheric Environment*, *37*, 1613-1622, doi:10.1016/S1352-2310(03)00008-6.

Etheridge, D. M., Steele, L. P., Francey, R. J. et Langenfelds, R. L., **1998**. Atmospheric methane between 1000 AD and present: Evidence of anthropogenic emissions and climatic variability. *Journal of Geophysical Research*, *103 (D13)*, 15979-15993.

Fabre, A., Barnola, J.-M., Arnaud, L. et Chappellaz, J., **2000**. Determination of gas diffusivity in polar firn: comparison between experimental measurements and inverse modeling. *Geophysical Research Letters*, *27 (4)*, 557-560.

Faïn, X., Grangeon, S., Balhmann, E., Fritsche, J., Obrist, D., Dommergue, A., Ferrari, C., Cairns, W., Ebinghaus, R., Barbante, C., Cescon, P. et Boutron, C., **2007**. Diurnal production of Gaseous Mercury in the alpine snowpack before snowmelt. *Journal of Geophysical Research*, *112*, D21311, doi:10.1029/2007JD008520.

Ferrara, R., **1999**. Mercury mines in Europe: assessment of emissions and environmental contamination. *dans* Mercury contamined sites (R. Ebinghaus, R.R. Turner, L.D. Lacerda, O. Vasiliev, & W. Salomons, eds.). Springer, Berlin, 51-72.

Ferrari, C., Gauchard, P. A., Aspmo, K., Dommergue, A., Magand, O., Balhmann, E., Nagorski, S. A., Temme, C., Ebinghaus, R., Steffen, A., Banic, C., Berg, T., Planchon, F., Barbante, C., Cescon, P. et Boutron, C., **2005**. Snow-to-air exchanges of mercury in an Arctic seasonal snow pack in Ny-Alesund, Svalbard. *Atmospheric Environment*, *39*, 7633-7645.

Ferrari, C. P., Dommergue, A. et Boutron, C. F., **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., Skov, H., Goodsite, M. et Boutron, C. F., **2004b**. Nighttime production of elemental gaseous mercury in interstitial air of snow at Station Nord, Greenland. *Atmospheric Environment*, *38*, 2727-2735.

Fitzgerald, C., **1995**. Is mercury increasing in the atmosphere ? The need for an atmospheric mercury network (AMNET). *Water Air and Soil Pollution*, *80 (1-4)*, 245-254.

Fitzgerald, C., Gill, G. A. et Kim, J. P., **1984**. An equatorial pacific-ocean source of atmospheric mercury. *Science*, *224 (4649)*, 597-599.

Fitzgerald, C., Kim, J. P., Gill, G. A. et Hewitt, A. D., **1986**. Atmospheric cycling of mercury over the Pacific ocean. *Atmospheric Environment*, *20 (10)*, 2075-2076.

Fitzgerald, C. et Mason, R. P., **1996**. The global mercury cycle: oceanic and anthropogenic aspects. Baeyens W., Ebinghaus R. Vasiliev O. (Eds.), Global and regional mercury cycles: sources, fluxes and mass balances. NATO-ASI-Series, Kluwer Academic Publishers, Dordrecht, The Netherlands, 85-108.

Fitzgerald, W., Engstrom, D. R., Lamborg, C. H., Tseng, C.-M., Balcom, P. H. et Hammerschmidt, C. R., **2005**. Modern and historic atmospheric mercury fluxes in northern alaska: global sources and arctic depletion. *Environmental Science and Technology*, *39*, 557-568.

Fleck, J. A., Grigal, D. F. et Nater, E. A., **1999**. Mercury uptake by trees: and observational experiment. *Water Air and Soil Pollution*, *115*, 513-523.

Foltescu, V. L., Lindgren, E. S., Isakson, J., Oblad, M., Tiede, R., Sommar, J., Pacyna, J. M. et Toerseth, K., **1996**. Airborne concentrations and deposition fluxes of major and trace species at marine stations in southern Scandinavia. *Atmospheric Environment*, *30 (22)*, 3857-3872.

Foucher, D. et Hintelmann, H., **2006**. High-precision measurement of mercury isotope ratios in sediments using cold-vapor generation multi-collector inductively coupled plasma mass spectrometry. *Analytical and Bioanalytical Chemistry*, *384*, 1470-1478, doi:10.1007/s00216-006-0373-x.

Friedli, H. R., Radke, L. F. et Lu, J. Y., **2001**. Mercury in smoke from biomass fires. *Geophysical Research Letters*, *28 (17)*, 3223-3226.

Friedli, H. R., Radke, L. F., Prescott, R., Hobbs, P. V. et Sinha, P., **2003**. Mercury emissions from the August 2001 wildfires in Washington State and an agricultural waste fire in Oregon and atmospheric mercury budget estimates. *Global Biogeochemical cycles*, *17 (2)*, 1039.

Friedli, H. R., Radke, L. F., Prescott, R., Li, P. et Woo, J. H., **2004**. Mercury in the atmosphere around Japan, Korea, and China as observed during the 2001 ACEAsia field campaign: measurements, distributions, sources, and implications. *Journal of Geophysical Research*, *109 (D19)*, D19S25.

Gardfeldt, K., Sommar, J., Stromberg, D. et Feng, X., **2001**. Oxidation of atomic mercury by hydroxyl radicals and photoinduced decomposition of methylmercury in the aqueous phase. *Atmospheric Environment*, 3039-3047, doi:10.1016/S1352-2310(01)00107-8.

Gauchard, P. A., **2005**. Etude d'un processus singulier d'oxydation du mercure atmosphérique en zone polaire : les " atmospheric mercury depletion events". Thèse de doctorat, Université Joseph Fourier, Grenoble, http://lgge.obs.ujf-grenoble.fr/publiscience/these/these-gauchard.pdf.

Godbold, D. et Hüttermann, A., **1988**. Inhibition of photosynthesis and transpiration in relation to mercury-induced root damage in spruce seedlings. *Physiologia Plantarum*, *74*, 270-275.

Goodsite, M., Plane, J. M. C. et Skov, H., **2004**. A theoretical study of the oxidation of Hg° to $HgBr_2$ in the troposphere. *Environmental Science and Technology*, *38 (6)*, 1772-1776. doi: 10.1021/es034680s.

Goujon, C., Barnola, J.-M. et Ritz, C., **2003**. Modeling the densification of polar firn including heat diffusion: application to close-off characteristics and gas isotopic fractionation for Antarctica and Greenland sites. *Journal of Geophysical Research*, *108 (D24)*, 4792, doi:10.1029/2002JD003319.

Grannas, A. M., Jones, A., Dibb, J. E., Ammann, M., Anastasio, C., Beine, H. J., Bergin, M., Bottenheim, J., Boxe, C. S., Carver, G., Chen, G., Crawford, J., Dominé, F., Frey, M., Guzmán, M. I., Heard, D. E., Helmig, D., Hoffmann, M. R., Honrath, R. E., Huey, L. G., Hutterli, L. M., Jacobi, H.-W., Klán, P., Lefer, B., McConnell, J. C., Plane, J., Sander, S. P., Savarino, J., Shepson, P., Simpson, W. R., Sodeau, J. R., Von Glasow, R., Weller, R., W., W. E. et Zhu, T., **2007**. An overview of snow photochemistry: evidence, mechanisms and impacts. *Atmospheric Chemistry and Physics Discussions*, *7*, 4165-4283.

Grigal, D. F., **2002**. Mercury sequestration in forests and peatlands: A review. *Journal of Environmental Quality*, *32*, 393-405.

Grigal, D. F., Kolka, R. K., Fleck, J. A. et Nater, E. A., **2000**. Mercury budget of an upland-peatland watershed. *Biogeochemistry*, *50*, 95-109.

Gustin, M. S., Biester, H. et Kim, C. S., **2003**. Investigation of the light-enhanced emission of mercury from naturally enriched substrates. *Atmospheric Environment*, *36*, 3241-3254.

Gustin, M. S., Marsik, F. et Obrist, D., **2006**. Air-surface exchange of mercury in terrestrial ecosystems. Abstracts of the 8th International Conference on Mercury as a Global Pollutant, Madison USA, August 6-11 2006.

Hall, B., **1995**. The gas oxidation of elemental mercury by ozone. *Water Air and Soil Pollution*, *80*, 301-315.

Hansen, J. C. et Danscher, G., **1997**. Organic mercury: an environmental threat to the health of dietary-exposed societies? *Environmental Health*, *12*, 107-116.

Hanson, P. J., Lindberg, S., Tabberer, T., Owens, J. et Kim, K.-H., **1995**. Foliar exchange of mercury vapor: evidence for a compensation point. *Water Air and Soil Pollution*, *80*, 373-382.

Helmig, D., Bocquet, F., Cohen, L. et Oltmans, S. J., **2007**. Ozone uptake to the polar snowpack at Summit, Greenland. *Atmospheric Environment*, *41 (24)*, 5061-5076.

Hermanson, M. H., **1998**. Anthropogenic mercury deposition to arctic lake sediments. *Water Air and Soil Pollution*, *1001 (1-4)*, 309-321.

Herron, M. et Langway, C. C., **1980**. A comparaison of ice fabrics and textures at Camp Century Greenland and Byrd Station, Antarctica. *Annals of Glaciology*, *3*, 118-124.

Hudson, R. J. M., Gherini, S. A., Fitzgerald, W. F. et Porcella, D. B., **1995**. Anthropogenic influences on the global mercury cycle: a model-based analysis. *Water Air and Soil Pollution*, *80*, 265-272.

Hughes, W. L., **1957**. A physiochemical rationale for the biological activity of mercury and its compounds. *Annals of the New York Academy of Sciences*, *65*, 454-460.

Hylander, L. et Meili, M., **2003**. 500 years of mercury production: global annual inventory by region until 2000 and associated emissions. *The Science of The Total Environment*, *304*, 13-27.

IPCC, **2001**. The scientist basis: contribution of working group I to the third assessment report of the Intergovernmental Panel on Climate Change. Cambridge University Press, Cambridge, United Kingdom and New York, NY, USA.

Jaffe, D., Prestbo, E., Swartzendruber, P., Weiss-Penzias, P., Kato, S., Takami, A., Hatakeyama, S. et Kajii, Y., **2005**. Export of atmospheric mercury from Asia. *Atmospheric Environment*, *39*, 3029-3038, doi:10.1016/j.atmosenv.2005.01.030.

Jitaru, P., Gabrielli, P., Plane, J., Barbante, C., Boutron, C., Adams, F., Planchon, F., Gauchard, P. A., Cescon, P. et Ferrari, C., **in prep.** Intense mercury scavenging from the dust and salt laden Antarctic atmosphere during coldest climatic stages.

Johansen, P., Muir, D., Asmund, G. et Riget, F., **2004**. Human exposure to contaminants in the traditional Greenland diet. *Science of the Total Environment*, *331*, 189-206.

Johansen, P., Mulvad, G., Pedersen, H. S., Hansen, J. C. et Riget, F., **2007**. Human accumulation of mercury in Greenland. *Science of the Total Environment*, *377*, 173-178.

Jungwirth, P. et Tobias, D. J., **2001**. Molecular structure of salt solutions: a new view of the interface with implications for heterogeneous atmospheric chemistry. *Journal of Physical Chemistry B*, *205 (43)*, 10468-10472.

Khal, J. D., Martinez, D. A., Kuhns, H., Davidson, C. I., Jaffrezo, J.-L. et Harris, J. M., **1997**. Air mass trajectories to Summit, Greenland: a 44-year climatology and some episodic events. *Journal of Geophysical Research*, *102 (C12)*, 26861-26875.

Khalizov, A. F., Viswanathan, B., Larregaray, P. et Ariya, P. A., **2003**. A theoretical study on the reactions of Hg with halogens: atmospheric implications. *Journal of Physical Chemistry A*, *107 (33)*, 6360-6365.

Kim, J. P. et Fitzgerald, C., **1986**. sea-air partitioning of mercury in the equatorial pacific-ocean. *Science*, *231 (4742)*, 1131-1133.

King, M. D. et Simpson, W. R., **2001**. Extinction of UV radiation in Arctic snow at Alert, Canada (82°N). *Journal of Geophysical Research*, *106 (D12)*, 12499-12507.

Kosatsky, T. et 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.

Lacerda, L. D., **1997**. Global mercury emissions from gold and silver mining. *Water Air and Soil Pollution*, *97*, 209-221.

Lalonde, J. D., Amyot, M., Doyon, M.-R. et Auclair, J.-C., **2003**. Photo-induced Hg(II) reduction in snow from the remote and temperate Experimental Lake Area (Ontario, Canada). *Journal of Geophysical Research*, *108 (D6)*, 4200, doi:10.1029/2001JD001534.

Lalonde, J. D., Amyot, M., Kraepiel, A. M. L. et Morel, F. M. M., **2001**. Photooxidation of Hg° in artificial and natural waters. *Environmental Science and Technology*, *35 (7)*, 1367-1372.

Lalonde, J. D., Poulain, A. J. et 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.

Lamborg, C. H., Fitzgerald, W., Damman, A. W., Benoit, J. M., Balcom, P. H. et Engstrom, D. R., **2002a**. Modern and historic atmospheric mercury fluxes in both hemispheres: Global and regional mercury cycling implications. *Global Biogeochemical cycles*, *16 (4)*, 1104.

Lamborg, C. H., Fitzgerald, W. F., O'Donnell, J. et Torgersen, T., **2002b**. A non-steady-state compartemental model of global-scale mercury biogeochemistry with interhemispheric atmospheric gradients. *Geochim. Cosmochim. Acta*, *66*, 1105-1118.

Lamborg, C. H., Fitzgerald, W. F., Vandal, G. M. et Rolfhus, K. R., **1995**. Atmospheric mercury in Northern Wisconsin : sources and species. *Water Air and Soil Pollution*, *80*, 189-198.

Larsen, E. H., Andersen, N. L., Møller, A., Petersen, A., Mortensen, G. K. et Petersen, J., **2002**. Monitoring the content and intake of trace elements from food in Denmark. *Food Additives & Contaminants*, *19*, 33-46.

Laurier, F., Mason, R. P., Whalin, L. et Kato, S., **2003**. Reactive gaseous mercury formation in the North Pacific Ocean's marine boundary layer: A potential role of halogen chemistry. *Journal of Geophysical Research*, *108 (D17)*, 4529.

Lee, D. S., Dollard, G. J. et Pepler, S., **1998**. Gas-phase mercury in the atmosphere of the United Kingdom. *Atmospheric Environment*, *32*, 855-864.

Legagneux, L., Cabanes, A. et 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. et Pehkonen, S. O., **1999a**. Aqueous phase reactions of mercury with free radicals and chlorine: Implications for atmospheric mercury chemistry. *Chemosphere*, *38 (6)*, 1253-1263, doi:10.1016/S0045-6535(98)00526-8.

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

Lindberg, S., Bullock, O. R., Ebinghaus, R., Feng, X., Fitzgerald, W., Pirrone, N., Prestbo, E. et Seigneur, C., **2007**. A synthesis of progress and uncertainties in attributing the sources of mercury in deposition. *Ambio*, *36 (1)*, 19-32.

Lindberg, S., Dong, W. et Meyers, T., **2002a**. Transpiration of gaseous mercury through vegetation in a subtropical wetland in Florida. *Atmospheric Environment*, *36*, 5200-5219.

Lindberg, S., Hanson, P. J., Meyer, J. L. et Kim, K. H., **1998**. Air/surface exchange of mercury vapor over forests - The need for a reassessment of continental biogenic emissions. *Atmospheric Environment*, *35 (5)*, 895-908.

Lindberg, S., Southwork, G., Peterson, M. C., Hintelmann, H., Graydon, J., St Louis, V., Amyot, M. et Krabbenhoft, D. P., **2003**. Quantifying reemission of mercury from terrestrial and aquatic systems using stable isotopes: results from the Experimental Lakes Area METAALICUS study. *EOS Trans. AGU*, *84 (46)*, Fall Meeting Abstract, B31E-0364.

Lindberg, S., Zhang, H., Gustin, M. S., Vette, A., Marsik, F., Owens, J., Casimir, A., Ebinghaus, R., Edwards, G., Fitzgerald, C., Kemp, J., Kock, H. H., London, J., Majewski, M., Poissant, L., Pilote, M., Rasmussen, P., Schaedlich, F., Schneeberger, D., Sommar, J., Turner, R., Wallschläger, D. et Xiao, Z., **1999**. Increases in mercury emissions from desert soils in response to rainfall and irrigation. *Journal of Geophysical Research*, *104 (D17)*, 21879-21888.

Lindberg, S. E., Brooks, S., Lin, C.-J., Scott, K., Meyers, T., Chambers, L., Landis, M. et Stevens, R., **2001**. Formation of Reactive Gaseous Mercury in the Arctic: Evidence of Oxidation of Hg° to Gas-Phase Hg-II Compounds after Arctic Sunrise. *Water Air and Soil Pollution*, *1 (5-6)*, 295-302.

Lindberg, S. E., Brooks, S., Lin, C.-J., Scott, K. J., Landis , M. S., Stevens, R. K., Goodsite, M. et Richter, A., **2002b**. Dynamic Oxidation of Gaseous Mercury in the Arctic Troposphere at Polar Sunrise. *Environmental Science and Technology*, *36 (6)*, 1245-256.

Lindberg, S. E. et Stratton, W. J., **1998**. Atmospheric mercury speciation: concentrations and behaviour of reactive gaseous mercury in ambient air. *Environmental Science and Technology*, *32*, 49-57.

Lindqvist, O., Johansson, K., Aastrup, M., Anderson, A., Bringmark, L., Hovsenius, G., Hakanson, L., Iverfeld, A., Meili, M. et Timm, B., **1991**. Mercury in the Swedish environment - recent research on causes, consequences and corrective methods. *Water Air and Soil Pollution*, *55 (1-2)*, 1-261.

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

Lockhart, L. et 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 (Vol. R71-19/76-2000E, pp. 181-190). S. Kalhok (ed.), Department of Indian and Northern Affairs, Canada.

Lu, J. Y., Schroeder, W. H., Barrie, L. A., Steffen, A., Welch, H. E., Martin, K., Lockhart, L., Hunt, R. V., Boila, G. et Richter, A., **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.

Mann, J. L., Long, S. E., Shuman, C. A. et Kelly, W. R., **2005**. Determination of mercury content in a shallow firn core from greenland by isotope dilution inductively coupled plasma mass spectrometry. *Water Air and Soil Pollution*, *163*, 29-32.

Martinez-Cortizas, A., Pontevedra-Pombal, X., García-Rodeja, E., Novoa-Munoz, J. C. et Shotyk, W., **1999**. Mercury in a Spanish peat bog: archive of climate change and atmospheric metal deposition. *Science*, *284*, 939-942.

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

Mason, R. P., Rolfhus, K. R. et Fitzgerald, W., **1995**. Methylated and elemental mercury cycling in surface and deep-ocean waters of the north-atlantic. *Water Air and Soil Pollution*, *80 (1-4)*, 665-667, doi:10.1007/BF01189719.

Mason, R. P., Rolfhus, K. R. et Fitzgerald, W., **1998**. Mercury in the North Atlantic. *Marine Chemistry*, *61 (1-2)*, 37-53.

Mason, R. P. et Sheu, G.-R., **2002**. Role of the ocean in the global mercury cycle. *Global Biogeochemical cycles*, *16 (4)*, 1093.

Mason, R. P. et Sullivan, K. A., **1999**. The distribution and speciation of mercury in the South and equatorial Atlantic. *Deep Sea Research II*, *46 (5)*, 937-956.

Matty, J. et Long, D., **1995**. Early diagenesis of mercury in large lakes. *Journal of Great Lakes Research*, *21*, 574-587.

McConnell, J. R., **2002**. Continuous ice-core chemical analyses using inductively Coupled Plasma Mass Spectrometry. *Environmental Science and Technology*, *36 (1)*, 7-11.

Millhollen, A. G., Gustin, M. S. et Obrist, D., **2006**. Foliar mercury accumulation and exchange for three tree species. *Environmental Science and Technology*, *40*, 6001-6006.

Montzka, S. A., Aydin, M., Battle, M., Butler, J. H., Saltzman, E. S., Hall, B. D., Clarke, A. D., Mondeel, D. et Elkins, J. W., **2004**. A 350-year atmospheric history for carbonyl sulfide inferred from Antarctic firn air and air trapped in ice. *Journal of Geophysical Research*, *109*, D22302.

Morel, F. M. M., Kraepiel, A. M. L. et Amyot, M., **1998**. The chemical cycle and bioaccumulation of mercury. *Annual Review of Ecology and Systematics*, *29*, 543-566.

Muir, D., Braune, B., De March, B., Norstrom, R., Wagemann, R., Lockhart, L., Hargrave, B., Bright, D., Addison, R., Payne, J. et Reimier, K., **1999**. Spatial and temporal trends and effects of contaminants in the Canadian Arctic marine ecosystem: a review. *Science of the Total Environment*, *230*, 83-144.

Munthe, J., Kindbom, K., Kruger, O., Petersen, G., Pacyna, J. et 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.

Murphy, D. M., Hudson, P. K., Thomson, D. S., Sheridan, P. J. et Wilson, J. C., **2006**. Observations of mercury-containing aerosols. *Environmental Science and Technology*, *40 (10)*, 3163-3167, doi:10.1021/es052385x.

NRC, **2000**. Toxicological effects of methylmercury. Committee on the toxicological effects of methylmercury, Board on Environmental Studies and Toxicology, Commission of Life Sciences, National Research Council, National Academy Press, Washington DC.

Nriagu, J. O., **1989**. A global assessment of natural sources of atmospheric trace metals. *Nature*, *338*, 47-49.

Nriagu, J. O. et Becker, C., **2003**. Volcanic emissions of mercury to the atmosphere: global and regional inventories. *Science of the Total Environment*, *304 (1-3)*, 3-12.

Nriagu, J. O. et Pacyna, J., **1988**. Quantitative assessment of worldwide contamination of air, water and soils by trace metals. *Nature*, *333*, 134-139.

Nriagu, J. O. et Wong, H. T. K., **1997**. Gold rushes and mercury pollution. *Metal Ions Biol Systems*, *34*, 131-160.

Obrist, D., **2007**. Atmospheric mercury pollution due to losses of terrestrial carbon pools? *Biogeochemistry*, doi 10.1007/s10533-007-9108-0.

Obrist, D., Conen, F., Vogt, R., Siegwolf, R. et Alewell, C., **2006**. Estimation of Hg° exchange between ecosystems and the atmosphere using ^{222}Rn and Hg° concentration changes in the stable nocturnal boundary layer. *Atmospheric Environment*, *40*, 856-866.

Oltmans, S. J. et 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.

Oltmans, S. J., Lefohn, A. S., Harris, J. M., Galbally, I., Scheel, H. E., Bodeker, G., Brunke, E., Claude, H., Tarasick, D., Johnson, B. J., Simmonds, P., Shadwick, D., Anlauf, K., Hayden, K., Schmidlin, F., Fujimoto, T., Akagi, K., Meyer, C., Nichol, S., Davies, J., Redondas, A. et Cuevas, E., **2006**. Long-term changes in tropospheric ozone. *Atmospheric Environment*, *40*, 3156-3173, doi:10.1016/j.atmosenv.2006.01.029.

Pacyna, E. G. et Pacyna, J. M., **2002**. Global Emission of Mercury from Anthropogenic Sources in 1995. *Water Air and Soil Pollution*, *137 (1-4)*, 149-165.

Pacyna, E. G., Pacyna, J. M., Fudala, J., Strzelecka-Jastrza, E., Hlawiczk, S. et Panasiuk, D., **2006a**. Mercury emissions to the atmosphere from anthropogenic sources in Europe in 2000 and their scenarios until 2020. *Science of the Total Environment*, *370*, 147-156, doi:10.1016/j.scitotenv.2006.06.023.

Pacyna, E. G., Pacyna, J. M., Steenhuisen, F. et Wilson, S., **2006b**. Global anthropogenic mercury emission inventory for 2000. *Atmospheric Environment*, *40*, 4048-4063.

Pacyna, J. et Pacyna, E. G., **1996**. Global emissions of mercury to the atmosphere and emissions from anthropogenic sources. A Report for the Arctic Monitoring and Assessment Programme (AMAP), Oslo, Norway, June.

Pacyna, J. M. et Keeler, G. J., **1995**. Sources of mercury in the Arctic. *Water Air and Soil Pollution*, *80*, 621-632.

Pal, B. et Ariya, P. A., **2004a**. Gas-phase HO center dot-Initiated reactions of elemental mercury: kinetics, product studies, and atmospheric implications. *Environmental Science and Technology*, *38 (21)*, 5555-5566.

Pal, B. et Ariya, P. A., **2004b**. Studies of ozone initiated reactions of gaseous mercury: kinetics, product studies, and atmospheric implications. *Physical Chemistry Chemical Physics*, *6 (3)*, 572-579.

Pan, L., Chai, T., Carmichel, G. R., Tang, Y., Streets, D. G., Woo, J.-H., Friedli, H. R. et Radke, L. F., **2007**. Top-down estimate of mercury emissions in China using four-dimensional variational data assimilation. *Atmospheric Environment*, *41*, 2804-2819, doi:10.1016/j.atmosenv.2006.11.048.

Pars, T., Osler, M. et Bjerregaard, P., **2001**. Contemporary use of traditional and imported food among Greenland Inuit. *Arctic*, *54*, 22-31.

Patris, N., Delmas, R. J., Legrand, M., De Angelis, M., Ferron, F. A., Stievenard, M. et Jouzel, J., **2002**. First sulfur isotope measurements in central Greenland ice cores along the preindustrial and industrial periods. *Journal of Geophysical Research*, *107 (D11)*, 4115.

Pehkonen, S. O. et Lin, C.-J., **1998**. Aqueous photochemistry of divalent mercury with organic acids. *Journal of the Air and Waste Management Association*, *48*, 144-150.

Pielke, R. A., Liston, G. E., Chapman, W. L. et Robinson, D. A., **2004**. Actual and insolation-weighted northern hemisphere snow cover and sea ice between. *Climate Dynamics*, *22*, 591-595.

Pirrone, N., Allegrini, I., Keeler, G. J., Nriagu, J. O., Rossman, R. et Robbins, J. A., **1998**. Historical atmospheric mercury emissions and depositions in North America compared to mercury accumulations in sedimentary records. *Atmospheric Environment*, *32 (5)*, 929-940.

Planchon, F. A. M., Gabrielli, P., Gauchard, P. A., Dommergue, A., Barbante, C., Cairns, W. R. L., Cozzi, G., Nagorski, S. A., Ferrari, C. P., Boutron, C. F., Capodaglio, G., Cescon, P., Varga, A. et Wolff, E. W., **2004**. 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, doi:10.1039/ b402711f.

Poissant, L., Pilote, M., Xu, X., Zhang, H. et Beauvais, C., **2004**. Atmospheric mercury speciation and deposition in the Bay St. François wetlands. *Journal of Geophysical Research*, *109*, D11301, doi:10.1029/2003JD004364.

Poulain, A. J., Lalonde, J. D., Amyot, M., Shead, J. A., Raofie, F. et Ariya, P. A., **2004**. Redox transformations of mercury in an Arctic snowpack at springtime. *Atmospheric Environment*, *38*, 6763-6774.

Prinn, R. G., Huang, J., Weiss, R. F., Cunnold, D. M., Fraser, P. J., Simmonds, P. G., McCulloch, A., Harth, C., Reimann, S., Salameh, P., O'Doherty, S., Wang, R. H. J., Porter, L. W., Miller, B. R. et Krummel, P. B., **2005**. Evidence for variability of atmospheric hydroxyl

radicals over the past quarter century. *Geophysical Research Letters*, *32*, L07809, doi:10.1029/2004GL022228.

Pyle, D. M. et Mather, T. A., **2003**. The importance of volcanic emissions for the global atmospheric mercury cycle. *Atmospheric Environment*, *37*, 5115-5124.

Raofie, F. et Ariya, P. A., **2003**. Kinetics and product study of the reaction of BrO radicals with gaseous mercury. *Journal Physique IV*, *107*, 1119-1121.

Rauch, S., Hemond, H. F., Barbante, C., Owari, M., Morisson, G. M., Peucker-Ehrendrink, B. et Wass, U., **2003**. Importance of automobile exhaust catalyst emissions for the deposition of platinum, palladium, and rhodium in the northern hemisphere. *Environmental Science and Technology*, *39*, 8156-8162, doi:10.1021/es050784m.

Raynaud, D. et Lebel, B., **1979**. Total gas content and surface elevation of polar ice sheets. *Nature*, *281*, 289-291.

Rommelaere, V., Arnaud, L. et Barnola, J.-M., **1997**. Reconstructing recent atmospheric trace gas concentrations from polar firn and bubbly ice data by inverse methods. *Journal of Geophysical Research*, *102*, 30 069-30 083.

Roos-Barraclough, F., Martinez-Cortizas, A., Garcia-Rodeja, E. et Shotyk, W., **2002**. A 14 500 year record of the accumulation of atmospheric mercury in peat:volcanic signals,anthropogenic influences and a correlation to bromine accumulation. *Earth and Planetary Science Letters*, *202*, 435-451.

Roulet, M., Lucotte, M., St Aubin, A., Tran, S., De Freitos Gog, Y. G., Farella, N. et Souza do Vale, R., **1998**. Distribution and partition of total mercury in waters of the Tapajos river basin, Brazilian Amazon. *Science of Total Environment*, *213*, 203-211.

Rutter, A. P. et Schauer, J. J., **2007**. The impact of aerosol composition on the particle to gas partitioning of reactive mercury. *Environmental Science and Technology*, *41 (11)*, 3934-3939.

Ryaboshapko, A., Ilyin, I., Gusev, A. et Afinogenova, O., **1998**. Mercury in the atmosphere of Europe : concentrations, deposition patterns, transboundary fluxes. EMEP/MSC-E Report 7/98, Moscou.

Sandborgh-Englund, G., Elinder, C. G., Johanson, G., Lind, B., I., S. et Ekstrand, J., **1998**. The absorption, blood levels, and excretion of mercury after a single dose of mercury vapor in humans. *Toxicology and Applied Pharmacology*, *150*, 146-153.

Schroeder, W., **2003**. Summary report: first international Arctic atmospheric mercury research workshop. *Atmospheric Environment*, *(37)*, 2551 - 2555.

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

Schroeder, W. H., Yarwwood, Y. et Niki, H., **1991**. Transformation processes involving mercury species in the atmosphere : results from a literature survey. *Water Air and Soil Pollution*, *56*, 653-666.

Schuster, P. F., Krabbenhoft, D. P., Naftz, D. L., Dewayne Cecil, L., Olson, M. L., Dewild, J. F., Susong, D. D., Green, J. R. et Abbott, M. L., **2002**. Atmospheric Mercury Deposition during the Last 270 Years: A Glacial Ice Core Record of Natural and Anthropogenic Sources. *Environmental Science and Technology*, *36 (11)*, 2303-2310.

Schwander, J., Barnola, J.-M., Andrie, C., Leuenberger, M., Ludin, A., Raynaud, D. et Stauffer, B., **1993**. The age of the air in the firn and the ice at Summit, Greenland. *Journal of Geophysical Research*, *98*, 2831-2838.

Schwander, J., Stauffer, B. et Sigg, A., **1988**. Air mixing in firn and the age of the air at pore close-off. *Ann Glaciol*, *10*, 141-145.

Seigneur, C., Abeck, H., Chia, G., Reinhard, M., Bloom, N. S., Prestbo, E. M. et Saxena, P., **1998**. Mercury adsorption to elemental carbon (soot) particles and atmospheric particulate matter. *Atmospheric Environment*, *32 (14-15)*, 2649-2657.

Seigneur, C., Karamchandani, P., Lohman, K., Vijayaraghavan, K. et Shia, R. L., **2001**. Multiscale modeling of the atmospheric fate and transport of mercury. *Journal of Geophysical Research*, *106 (D21)*, 27795-27809.

Selin, N. E., Jacob, D. J., Park, R. J., Yantosca, R. M., Strode, S. A., Jaegle, L. et Jaffe, D., **2007**. Chemical cycling and deposition of atmospheric mercury: Global constraints from observations. *Journal of Geophysical Research*, *112 (D2)*, D02308.

Shia, R. L., Seigneur, C., Pai, P., Ko, M. et Sze, N. D., **1999**. Global simulation of atmospheric mercury concentrations and deposition fluxes. *Journal of Geophysical Research*, *104 (D19)*, 23747-23760.

Siegenthaler, U., Stocker, T., Monnin, E., Lüthi, D., Schwander, J., Stauffer, B., Raynaud, D., Barnola, J.-M., Fischer, H., Masson-Delmotte, V. et Jouzel, J., **2005**. Stable carbon cycle–climate relationship during the late pleistocene. *Science*, *310 (5752)*, 1313-1317.

Sigler, J. M., Lee, X. et Munger, W., **2003**. Emission and long-range transport of gaseous mercury from a large-scale Canadian boreal forest fire. *Environmental Science and Technology*, *37 (19)*, 4343-4347.

Skov, H., Christensen, J., Goodsite, M., Heidam, N. Z., Jensen, B., Wahlin, P. et 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. et Berg, T., **2003**. Worldwide trend of atmospheric mercury since 1977. *Geophysical Research Letters*, *30 (10)*, 1516, doi:10.1029/2003GL016954.

Slemr, F., Junkermann, W., Schmidt, R. W. H. et Sladovic, R., **1995**. Indication of change in global and regional trends of atmospheric mercury concentrations. *Geophysical Research Letters*, *22 (16)*, 2143-2146.

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

Slemr, F. et Scheel, H. E., **1998**. Trends in atmospheric mercury concentrations at the summit of the Wank mountain, southern Germany. *Atmospheric Environment*, *32 (5)*, 845-853.

Slemr, F., Schuster, G. et Seiler, W., **1985**. Distribution, speciation, and budget of atmospheric mercury. *Journal of Atmospheric Chemistry*, *3*, 407-434.

Sommar, J., Gardfeldt, K., Strömberg, D. et Feng, X., **2001a**. A kinetic study of the gas-phase reaction between the hydroxyl radical and atomic mercury. *Atmospheric Environment*, *35 (17)*, 3049-3054.

Sommar, J., Gardfeldt, K., Strömberg, D. et Feng, X., **2001b**. A kinetic study of the gas-phase reaction between the hydroxyl radical and atomic mercury. *Atmospheric Environment*, *35 (17)*, 3049-3054.

Sommar, J., Wängberg, I., Berg, T., Gardfeldt, K., Munthe, J., Richter, A., Urba, A., Wittrock, F. et Schroeder, W., **2007**. Circumpolar transport and air-surface exchange of atmospheric mercury at Ny-Alesund (79° N), Svalbard, spring 2002. *Atmospheric Chemistry and Physics*, *7*, 151-166.

Steffen, A., Amyot, M., Ariya, P. A., Aspmo, K., Berg, T., Bottenheim, J., Brooks, S., Cobbett, F., Dastoor, A. P., Dommergue, A., Ebinghaus, R., Ferrari, C., Gardfeldt, K., Goodsite, M., Lean, D., Poulain, A. J., Scherz, C., Skov, H., Sommar, J. et Temme, C., **2007**. A synthesis of atmospheric mercury depletion event chemistry linking atmosphere, snow and water. *Atmospheric Chemistry and Physics Discussions*, *7*, 10837-10931.

Steffen, A., Schroeder, B., MacDonald, R. W., Poissant, L. et Konoplav, A., **2005**. Mercury in the Arctic atmosphere: an analysis of eight years of measurements of GEM at Alert (Canada)

and a comparison with observations at Amderma (Russia) and Kuujjuarapik (Canada). *Science of the Total Environment*, *342*, 185-198.

Steffen, A., Schroeder, W., Macdonald, R. W. et Konopolev, A., **2004**. On-going atmospheric mercury measurements in the high Arctic in Canada and Russia. *Materials and geo-environment*, *51*, 1786-1790.

Steffen, A., Schroeder, W. H., Bottenheim, J., Narayana, J. et 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.

Stein, E. D., Cohen, Y. et Winer, A. M., **1996**. Environmental Distribution and Transformation of Mercury Compounds. *Critical Reviews in Environmental Science and Technology*, *26*, 1-43.

Stohl, A., **2006**. Characteristics of atmospheric transport into the Arctic troposphere. *Journal of Geophysical Research*, *111 (D11)*, D11306.

Stohl, A., Andrews, E., Burkhart, J. F., Forster, C., Herber, A., Hoch, S. W., Kowal, D., Lunder, C., Mefford, T., Ogren, J. A., Sharma, S., Spichtinger, N., Stebel, K., Stone, R., Strom, J., Torseth, K., Wehrli, C. et Yttri, K. E., **2006**. Pan-Arctic enhancements of light absorbing aerosol concentrations due to North American boreal forest fires during summer. *Journal of Geophysical Research*, *111 (D22)*, D22214.

Streets, D. G., Hao, Q., Wurl, Y., Jiang, J., Chan, M., Tian, H. et Feng, X., **2005**. Anthropogenic mercury emissions in China. *Atmospheric Environment*, *39*, 7789-7806.

Sumner, A. L., **2005**. Where we stand on mercury pollution and its health effects on regional and global scales. Springer US, 1-21.

Swain, E. B., Jakus, P. M., Rice, G., Lupi, F., Maxson, P. A., Pacyna, J. M., Penn, A., Spiegel, S. J. et Veiga, M. M., **2007**. Socioeconomic consequences of mercury use and pollution. *Ambio*, *36 (1)*, 45-61.

Tarantola, A., **1987**. Inverse problem theory: method for data fitting and model parameter estimation. Elsevier Sci., New York.

Tarasick, D. et Bottenheim, J., **2002**. Surface ozone depletion episodes in the Arctic and Antarctic from historical ozone sonde records. *Atmospheric Chemistry and Physics*, *2*, 197-205.

Temme, C., Einax, J. W., Ebinghaus, R. et Schroeder, W. H., **2003a**. 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.

Temme, C., Slemr, F., Ebinghaus, R. et Einax, J. W., **2003b**. Distribution of mercury over the Atlantic Ocean in 1996 and 1999–2001. *Atmospheric Environment*, *37 (14)*, 1889-1897.

Travnikov, O., **2005**. Contribution of the intercontinental atmospheric transport to mercury pollution in the Northern Hemisphere. *Atmospheric Environment*, *39*, 7541-7548, doi:10.1016/j.atmosenv.2005.07.066.

Trudinger, C. M., Enting, I. G., Etheridge, D. M., Francey, R. J., Levchenko, V. A., Steele, L. P., Raynaud, D. et Arnaud, L., **1997**. Modeling air movement and bubble trapping in firn. *Journal of Geophysical Research*, *102 (D6)*, 6747-6763.

UNEP, **2002**. Global Mercury Assessment Report. UNEP (United Nations Environment Programme),Genève. http://www.chem.unep.ch/mercury/Report/final-report-download.htm.

US Energy Information Administration, **2005**. International coal information, http://www.eia.doe.gov/emeu/international/coal.

US EPA, **1997**. Mercury study report to Congress. Office of Air Quality Planning and Standards, Office of Research and Development, US Government Printing Office, Washington, DC.

USGS, **2006**. US Geological Survey, Mercury Statistics. http://minerals.usgs.gov/ds/2005/140/mercury.pdf.

Van Deemter, J. J., Zuiderweg, F. J. et Klingenberg, A., **1956**. Longitudinal diffusion and resistance to mass transfer as cause of nonideality in chromatography. *Chemical Engineering Science*, *5*, 271-289.

Van Loon, L. L., Mader, E. A. et S.L., S., **2001**. Sulfite stabilization and reduction of the aqueous mercuric ion: kinetic determination of sequential formation constants. *Journal of Physical Chemistry*, *105*, 3190-3195.

Vandal, G. M., Fitzgerald, W. F., Boutron, C. F. et Candelone, J., **1993**. Variations in mercury deposition to Antarctica over the past 34 000 years. *Nature*, *362*, 621-623.

Wagemann, R., Innes, S. et Richard, P. R., **1996**. Overview and regional and temporal differences of heavy metals in Arctic whales and ringed seals in the Canadian Arctic. *The Science of The Total Environment*, *186 (1-2)*, 41-66.

Wheatley, B. et 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. World Health Organisation (WHO) / International Programme on Chemical Safety (IPCS).

Wilson, S. J., Steenhuisen, F., Pacyna, J. et Pacyna, E. G., **2005**. Mapping the spatial distribution of global anthropogenic mercury atmospheric emission inventories. *Atmospheric Environment*, *40*, 4621-4632, doi:10.1016/j.atmosenv.2006.03.042.

Wong, C. S. C., Duzgoren-Aydin, N. S., Aydin, A. et Wong, M. H., **2006**. Sources and trends of environmental mercury emissions in Asia. *Science of the Total Environment*, *368*, 649-662, doi:10.1016/j.scitotenv.2005.11.024.

Wood, M. et Trip, L., **2001**. Examining Fish Consumption Advisories Related to Mercury Contamination in Canada. *Environment Canada*, Canada.

Xin, M. et Gustin, M. S., **2007**. Gaseous elemental mercury exchange with low mercury containing soils: Investigation of controlling factors. *Applied Geochemistry*, *22*, 1451-1466.

Zhang, L., Planas, D. et Qian, J., **1995a**. Mercury concentrations in black spruce (Picea mariana B.S.P) and lichens in boreal Quebec, Canada. *Water Air and Soil Pollution*, *81*, 153-161.

Zhang, L., Qian, J. et Planas, D., **1995b**. Mercury concentrations in tree rings of black spruce (Picea mariana Mill. B.S.P) in boreal Quebec, Canada. *Water Air and Soil Pollution*, *81*, 163-173.

ANNEXE A

Diurnal production of Gaseous Mercury in the alpine snowpack before snowmelt

Xavier Faïn, Sylvain Grangeon, Enno Bahlmann, Johannes Fritsche, Daniel Obrist, Aurélien Dommergue, Christophe P. Ferrari, Warren Cairns, Ralf Ebinghaus, Carlo Barbante, Paolo Cescon and Claude Boutron

2007

Journal of Geophysical Research 112, D21311, doi:10.1029/2007JD0082520

JOURNAL OF GEOPHYSICAL RESEARCH, VOL. 112, D21311, doi:10.1029/2007JD008520, 2007

Click Here for Full Article

Diurnal production of gaseous mercury in the alpine snowpack before snowmelt

Xavier Faïn,[1] Sylvain Grangeon,[1] Enno Bahlmann,[1] Johannes Fritsche,[2] Daniel Obrist,[3] Aurélien Dommergue,[1,4] Christophe P. Ferrari,[1,4,8] Warren Cairns,[5] Ralf Ebinghaus,[6] Carlo Barbante,[5] Paolo Cescon,[5] and Claude Boutron[1,7,8]

Received 7 February 2007; revised 5 July 2007; accepted 10 August 2007; published 13 November 2007.

[1] In March 2005, an extensive mercury study was performed just before snowmelt at Col de Porte, an alpine site close to Grenoble, France. Total mercury concentration in the snowpack ranged from 80 ± 08 to 160 ± 15 ng l^{-1}, while reactive mercury was below detection limit (0.2 ng l^{-1}). We observed simultaneously a production of gaseous elemental mercury (GEM) in the top layer of the snowpack and an emission flux from the snow surface to the atmosphere. Both phenomena were well correlated with solar irradiation, indicating photo-induced reactions in the snow interstitial air (SIA). The mean daily flux of GEM from the snowpack was estimated at ~9 ng m^{-2} d^{-1}. No depletion of GEM concentrations was observed in the SIA, suggesting no occurrence of oxidation processes. The presence of liquid water in the snowpack clearly enhanced GEM production in the SIA. Laboratory flux chamber measurements enabled us to confirm that GEM production from this alpine snowpack was first driven by solar radiation (especially UVA and UVB radiation), and then by liquid water in the snowpack. Finally, a large GEM emission from the snow surface occurred during snowmelt, and we report total mercury concentrations in meltwater of about 72 ng l^{-1}.

Citation: Faïn, X., et al. (2007), Diurnal production of gaseous mercury in the alpine snowpack before snowmelt, *J. Geophys. Res.*, *112*, D21311, doi:10.1029/2007JD008520.

1. Introduction

1.1. Mercury Cycle in the Environment

[2] Mercury (Hg) is present in the environment in various chemical forms and can be emitted by both natural [*Pyle and Mather*, 2003] and anthropogenic [*Pacyna et al.*, 2001] sources. In the atmosphere, gaseous elemental mercury (Hg°, GEM) is the predominant form with a northern hemispheric background of 1.5–2.0 ng m^{-3} [*Slemr et al.*, 2003] and a lifetime of about 6–24 months [*Lamborg et al.*, 2002]. Oxidized species of Hg such as particulate mercury (PM) and reactive gaseous mercury (RGM) are found at lower concentrations (pg m^{-3}) in the atmosphere, except near combustion sources and except under special conditions in the Arctic during spring [*Schroeder and Munthe*, 1998]. The major anthropogenic sources of Hg to the atmosphere include emissions from fossil fuel combustion, waste incineration, chlor-alkali plants and metal smelting and processing [*Pacyna and Keeler*, 1995].

1.2. The Role of Snow Surfaces in Polar Areas

[3] Polar studies have shown that snow surfaces in the Arctic play an important role in the mercury cycle. High latitude snowpacks could act as a sink for GEM [*Ferrari et al.*, 2004a], and halogens are likely involved in homogenous and heterogeneous processes leading to GEM oxidation in the air of snow. Moreover, Atmospheric Mercury Depletion Events (AMDEs), which occur after polar sunrise in the atmosphere both in the Arctic [*Schroeder and Munthe*, 1998] and in Antarctica [*Ebinghaus et al.*, 2002] can lead in some cases to a fast deposition of oxidized forms of onto snow surfaces [*Lindberg et al.*, 2002]. As a result, the arctic seasonal snowpack is suspected to contribute to the contamination of the aquatic reservoir during snowmelt. The polar snowpack can also act a source of GEM to the atmosphere. Photodissociation of Hg(II) complexes [*Lalonde et al.*, 2003] was proposed to explain GEM emissions from snow surfaces.

1.3. The Role of Snow Surfaces in Temperate Areas

[4] Although polar areas have been intensively investigated for several years, few studies have investigated the

[1] Laboratoire de Glaciologie et Géophysique de l'Environnement (UMR 5183 CNRS/Université Joseph Fourier), St Martin d'Heres cedex, France.
[2] Institute of Environmental Geosciences, University of Basel, Basel, Switzerland.
[3] Desert Research Institute, Division of Atmospheric Sciences, Reno, Nevada, USA.
[4] Polytech' Grenoble, Université Joseph Fourier, Grenoble cedex, France.
[5] Environmental Sciences Department, University of Venice, Venice, Italy.
[6] Institute for Coastal Research, GKSS Research Centre, Geesthacht, Germany.
[7] Unité de Formation et de Recherche de Physique, Université Joseph Fourier, Grenoble cedex, France.
[8] Also at Institut Universitaire de France.

Copyright 2007 by the American Geophysical Union.
0148-0227/07/2007JD008520$09.00

role of snow surfaces in the midlatitudes. A recent study by *Blais et al.* [2005] has reported a contamination of the ecosystems in these areas with fish mercury levels exceeding health consumption guidelines established by the WHO in several Pyrénées lakes (450 to 2500 m a.s.l., France). In the Alps, *Ferrari et al.* [2002] measured both total Hg (Hg_T) and reactive Hg (Hg_R) concentrations in the seasonal snow cover. However, to fully understand the cycle of Hg in midlatitude areas, we must also investigate the dynamics of GEM. Additionally, the fate of Hg during snowmelt and the possible contamination of ecosystems are major issues in alpine regions with a high population density. Therefore we carried out a full study of GEM, Hg_T and Hg_R in an alpine snowpack at Col de Porte Meteo France Center (1326 m a.s.l.), close to Grenoble, France. The specific goals were to evaluate Hg_T and Hg_R in alpine snow, to investigate GEM dynamics in the alpine snowpack for the first time and to document fluxes between the alpine snowpack and the atmospheric surface layer using both field measurements and laboratory data.

2. Experimental Section

2.1. Site Description

[5] We conducted GEM monitoring and snow sampling from 9 March to 24 March 2005 at the CEN (Centre d'Etude de la Neige), a Meteo France research center dedicated to snow studies. CEN is located on the north face of the Col de Porte pass, in the Chartreuse mountains, French Alps (45, 29°N, 5, 77°E, 1326 m a.s.l.). Col de Porte is located 10 km north of Grenoble, close to a recreation area where about 50 cars can park on Saturday or Sunday. Thus this area could not be considered as a pristine location, due to road traffic and the proximity of a city with half million inhabitants. Meteorological parameters as well as snowpack characteristics were continuously recorded by Meteo France. Surface snow temperature was measured using an infrared sensor Testoterm with an uncertainty of 1°C. Solar irradiation was recorded using a pyranometer Kipp & Zonen CM14. Snowpack temperatures at 20, 40, 60, 80, 100, and 120 cm depth were measured with highly sensitive and calibrated temperature probes (Pt 100, Honeywell Control System) inserted in the Teflon® head of GEM snow probes (see below). Temperature uncertainty of Pt 100 was estimated at about 0.5°C.

2.2. Reactive and Total Mercury in Snow and Meltwater

[6] On March 16, Snow samples were collected at CEN each 20 cm from the surface down to the depth of 80 cm. Snow samples were stored in the dark at −20°C until analysis in April, 2005. On 19 March, we also collected three water samples from runoff receiving the melting snow close to the snow sampling location. These runoffs are fed by snowmelt and disappear at the end of spring when the snowpack has disappeared. However, these flows could be sufficient to flush away sediments or organic materials in their wake. Water samples were not filtered; they were acidified and analyzed immediately after sampling. For both snow and water sampling, we used ultra clean Teflon® bottles and clean sampling procedures [*Boutron*, 1990; *Ferrari et al.*, 2000]. We analyzed for Hg_R and Hg_T in snow, and for Hg_T in water samples. Hg_R corresponds to the fraction of mercury involved in easily reducible complexes by $SnCl_2$ or $NaBH_4$ such as $HgCl_2$, $Hg(OH)_2$, HgC_2O_4 [*Lindqvist and Rodhe*, 1985]. Total Hg includes Hg_R and stable complexes such as HgS, Hg^{2+} bound to sulfurs in humic compounds and some organomercuric species [*Lindqvist and Rodhe*, 1985]. We performed triplicates analysis for all measurements.

[7] Hg_R was determined at the Department of Environmental Science of the University Ca'Foscari of Venice (Italy), using an Agilent 7500i ICP-QMS (Agilent Technologies, Yokogawa Analytical Systems, Tokyo, Japan). Snow samples were melted just prior to analysis. After reduction with a 0.1% (w/v) $NaBH_4$ solution stabilized with a pellet (∼0.1 g) of NaOH, GEM was swept from the solution to plasma by an adapted gas liquid separator from a Perkin Elmer FIAS. Instrument calibrations were carried out with Hg standards prepared from serial dilutions of a monoelemental Hg solution at 1000 μg ml^{-1} (CPI International Santa Rosa, CA, USA). The detection limit of Hg was calculated as three times the standard deviation of the blank and was ∼0.2 ng l^{-1} for a 1 mL of sample.

[8] Total mercury measurements were carried out at LGIT (Grenoble, France) using an A.M.A. 254 (Advanced Mercury Analyser 254, Altec Ltd, Czech Republic). *Roos-Barraclough et al.* [2002] have described this apparatus and shown that the A.M.A. is fully compliant with E.P.A. standard method 7473 [*EPA*, 1998]. No digestion of the sample is required: the sample is heated (850°C) and combusted under a flow of oxygen. Even Hg trapped in mineral matrices is transferred to the gas phase. The mercury is then amalgamated on a gold trap, which is subsequently released in the elemental form and finally detected at 253.7 nm using atomic absorption spectrometry. A standard reference material (C.R.M. 7002, [Hg] = 0.090 ± 0.012 ppm) was used for the calibration of the apparatus and a recovery rate of ∼103% was achieved using six standard measurements. The detection limit, calculated as three times the standard deviation of the blank, was 0.04 ng of mercury.

2.3. GEM in the Air of Snow and in the Atmosphere

[9] Two gas phase mercury analysers (Model 2537A; Tekran Inc., Toronto, Canada) were used for the determination of GEM in ambient air, snow interstitial air (SIA) and for flux measurements using a dynamic chamber. The pre-filtered air stream (soda lime trap and 0.2 μm Teflon® particle filter) was collected on two gold cartridges A and B. GEM was thermally desorbed and detected by cold vapor atomic fluorescence spectrometry at 253.7 nm (Tekran, 1999). Dual gold cartridges allowed alternate sampling and desorption, resulting in continuous measurement of GEM on a predefined time base. The set-up, accuracy and precision of this instrument have been assessed during field intercomparisons at an urban/industrial site [*Schroeder et al.*, 1995] and at a remote marine background location. The Tekran analysers were operated with a 5-min sampling frequency and the air was sampled at a flow rate of 1.5 l min^{-1}. The analysers were calibrated every 25 h with an internal automatic permeation source injection. Additional manual injections were also carried out to ensure the reproducibility of the measurements. The detection limit for GEM in this operation mode is about

0.15 ng m^{-3}. From 10 to 14 March we sampled ambient air 150 cm above the snow surface. From 18 to 21 March, we used a 5-port Teflon® solenoid switch unit for measuring successively GEM concentration at 10 cm, 70 cm, 130 cm, 200 cm and 270 cm above the snow surface. This approach has been used to find out if a gradient of GEM concentrations could be detected indicating either deposition or emission processes above the surface as has been measured by *Obrist et al.* [2006] in a subalpine site. The concentration of GEM in SIA was intensively investigated from 9 to 10 March, March 15 to 17 from, and from 22 to 24 March. We used GAMAS probes (Gaseous Mercury in Interstitial Air in Snow) at several depths to measure GEM concentrations between 20 and 120 cm depth below the snow surface [*Dommergue et al.*, 2003a]. This system has been used successfully in different Arctic sites, for example, at Station Nord, Greenland [*Ferrari et al.*, 2004a], Kuujjuarapik, Canada [*Dommergue et al.*, 2003c] and Ny-Ålesund, Svalbard [*Ferrari et al.*, 2005]. Five GAMAS probes were connected to the Tekran analyser, using a 5-port Teflon® solenoid switch [*Fritsche et al.*, 2006]. This set-up allowed a cyclic sampling of each probe every 10 min. Measurements were performed in duplicates or triplicates. For triplicate sampling, mean uncertainty was ~0.94% independently of the depth investigated. Blanks of the probes were 0.05 ± 0.05 ng m^{-3}. Because liquid water entered the sampling lines when temperature in the snowpack rose about 0°C, we were not able to sample GEM in snow interstitial air during warm afternoons and nights.

2.4. Reliability of Interstitial Air Sampling

[10] Many compounds such as ozone [*Petersen et al.*, 2001], nitrogen oxides [*Honrath et al.*, 2002], formaldehyde [*Sumner and Shepson*, 1999], H_2O_2 [*Bales et al.*, 1995] and recently GEM [*Dommergue et al.*, 2002; *Steffen et al.*, 2002; *Ferrari et al.*, 2004a] have previously been measured in the air of snow. The transfer of chemicals in the air of snow and the exchanges with the atmosphere are driven mainly by two processes. First by diffusion which is a relatively slow transport process and the result of gradients in concentration and temperature, and second by ventilation which is caused by wind turbulence [*Albert and Shultz*, 2002]. Ventilation can significantly increase the rate of transfer of chemicals in the air of snow. Air pumping for analysis can generate a significant forced ventilation when the sampling flow rate is above 2 l min^{-1} [*Albert et al.*, 2002]. We were able to minimize this effect using a low flow rate at 1.5 l min^{-1}. Assuming that the 15 l of air sampled for each GEM measurement was originating from a sphere located at the vicinity of the probe, we estimated that the interstitial air was sampled in a radius of 10 cm around the probes. However, measurement at 20 cm depth could be confounded by cosampling of ambient air.

2.5. Flux Measurements

[11] GEM fluxes between the snowpack and the atmosphere were measured both in the field and laboratory using a flux chamber.

2.6. Field Measurements

[12] Snow-to-air fluxes were measured in 10 min intervals on the Col de Porte snowpack from March 18 to 25 using dynamic flux chambers similar to those used previously over soils [*Engle et al.*, 2001; *Obrist et al.*, 2005]. The flux chamber covered an area of 29 × 12 cm^2. The chamber was 10 cm high, and pushed 5 cm into the snow so that a headspace of 5 cm was above the snowpack. On one side, holes in the chamber wall enabled ambient air to enter the chamber (inlet) while on the other side we connected a Teflon® line for air pumping (outlet). A two-port switch unit (Tekran model 1110) connected to a Tekran 2537A analyzer controlled alternating sampling between two ¼" Teflon® lines. The first line was directly connected to the outlet of the chamber. The second line enabled sampling air at the inlet of the chamber. Particulate filters (0.2 μm) were mounted at the ends of both lines. The chamber was made of Polycast SOLACRYL™ SUVT, which is characterized by high transmissivity for UVB (~80% at a wavelength of 270 nm). Blanks were measured by sealing the bottom of the chamber with a Polycast SOLACRYL™ SUVT plastic plate and resulted in fluxes of 0.02 ± 0.11 ng m^{-2} h^{-1} for cartridge A and 0.03 ± 0.14 ng m^{-2} h^{-1} for cartridge B.

2.7. Laboratory Measurements

[13] We also conducted experiments using a laboratory flux chamber system and surface snow samples collected during the field campaign. We specifically assessed the influence of solar radiation, snow temperature and snowmelt on GEM emission processes. Snow samples were collected in the field using clean methods. Therefore the chemical composition at the time of collection should have been preserved. However, due to transportation, the cold storage of samples and the method used to introduce the snow into the laboratory flux chamber, the physical structure of the snow is partly lost. In this way surfaces that could play a role in the chemical reactivity of GEM may have been altered. A detailed description of the laboratory flux chamber is given by *Balhmann et al.* [2006]. This set-up can simulate snow-to-air exchange of gaseous compounds under controlled conditions of temperature and light radiation, and was used for preliminary studies by *Dommergue et al.* [2007]. Snow samples were placed in the Teflonized chamber, and ambient air which has been cleaned over active charcoal was pumped through the chamber at a predefined flow rate. Solar radiation was simulated by means of a short arc lamp (2000 W Xenon). The lamp was operated without any optical filter (wavelength below 280 nm), and with optical filters cut off at 295 nm and 340 nm. A cut off of 295 nm corresponds to the natural solar radiation under clear sky conditions. Total radiation intensity varied between 0 and 120 W m^{-2}. The flux chamber temperature was set to −4°C, except during the simulation of the snowmelt where we increased the temperature to +1°C.

2.8. Calculation

[14] GEM fluxes in the field and laboratory were calculated using the following equation:

$$F = \frac{C_O - C_I}{A} \times Q,$$

Table 1. Total Mercury Concentration in the Snowpack From the Surface to 80 cm Depth, Sampled at the End of the Field Campaign

Depth, cm	Hg_T, ng l^{-1}	Hg_R, ng l^{-1}
10	160 ± 15	<DL (0.2)
20	132 ± 13	<DL (0.2)
40	123 ± 13	<DL (0.2)
60	158 ± 16	<DL (0.2)
80	80 ± 08	<DL (0.2)

where F is the flux in ng m^{-2} h^{-1}, C_O and C_I are GEM concentrations in ng m^{-3} at the outlet and inlet ports respectively, A the surface area of the chamber in m^2 and Q the airflow rate in l min^{-1}. For the field flux chamber, A and Q were 348 cm^2 and 1.5 l min^{-1}. A and Q for the laboratory flux chamber were 0.2 m^2 and 5 l min^{-1} respectively.

3. Results

3.1. Snowpack Characteristics and Meteorological Conditions

[15] Heavy snowfall occurred on 6 March, and field measurements started on 7 March with a 130 cm thick snowpack. We had no more snow precipitation during the field campaign, and the thickness of the snowpack decreased progressively to 80 cm on 24 March. A pit was dug on 15 March for stratigraphy and density measurements. We observed a typical snowpack of isothermal metamorphism with melt events. Two icy layers (0.3–0.6 cm thick) were found at ~73 cm and ~81 cm depth. Warm days and clear nights led to the formation of a melt freeze crust on the top. Density increased progressively from ~0.2 g cm^{-3} at the snow surface to ~0.4 g cm^{-3} at the bottom of the snowpack. Four periods were identified to describe the variations of atmospheric and snow surface temperatures. From 7 to 10 March, snow surface and air temperatures stayed below zero, with no clear diurnal pattern. From 11 to 14 March, the snow surface was characterized by diel temperature pattern between −17°C and 0°C and atmospheric temperature stayed between −5°C and 2°C. From 15 to 21 March, the snow surface showed a daily variation pattern with a minimum around −4°C at night and a maximum at 0°C during the day. Atmospheric temperatures were above 0°C both at night and during the day with a maximum of about 15°C. Finally, on 22, 23, and 24 March during nights and days, surface snow temperatures were constant at 0°C, and atmospheric temperatures were always positive. During the whole field campaign, we observed low winds with a maximum speed of about 2 m s^{-1} on March 7. Irradiation showed a clear diel signal, but due to the location of CEN research center on the north face of the pass, and forest on its east side, direct solar radiation could not reach the snow surface before 9:30 in the morning.

3.2. Mercury Concentrations in Snow Pits and Meltwater

[16] Hg_R and Hg_T concentrations measured in the snowpack from the surface to 80 cm depth are reported in Table 1. Hg_R concentrations were always below the detection limit of the method (0.2 ng l^{-1}). Hg_T concentrations of 79 ± 1 ng l^{-1}, 63 ± 3 ng l^{-1} and 74 ± 2 ng l^{-1} were measured in the snowmelt runoff.

3.3. Variations of GEM Concentrations With Depth in the SIA

[17] Atmospheric GEM concentration during the field campaign was on average 1.8 ± 0.4 ng m^{-3} (n = 2300). From 18 to 22 March, no GEM gradient was observed between 10 and 200 cm above the surface. Figure 1 presents GEM profiles measured in the SIA on 15 March. We observed similar temporal variations of GEM concentration in the SIA during the whole field campaign. Figure 1 shows that all concentrations stayed permanently above atmospheric level from 6:30 to 14:00. Early in the morning, we measured relatively homogenous concentrations around 2.8 ng m^{-3} at all depths. From 6:00 (i.e., sunrise) to 13:00, we observed a strong increase in GEM concentration in the first centimeters of the snowpack. Before 10:00, highest concentrations were measured at 20 cm depth and we observed a decrease of GEM levels with depth. From 10:00 to 13:00, the highest concentrations were measured at 40 cm depth. Finally, maximum GEM concentrations of about 8 ng m^{-3} were measured at 40 cm depth around noon. Data obtained from the 20 cm depth probe have to be considered carefully because cosampling of atmospheric air is likely as mentioned before. Consequently, concentrations within the surface snowpack could be higher than the measured ones.

3.4. Variations of GEM Concentrations With Irradiation and Temperature in the SIA

[18] GEM concentrations measured during the entire field campaign in the snowpack at 20 and 80 cm depth are reported on Figure 2 with mean solar irradiation. GEM levels at 20 cm depth increased simultaneously with solar irradiation to reach concentrations as high as ~9 ng m^{-3}. Deeper in the snowpack, a delay was observed between increases of irradiation and GEM concentration. As shown in Figure 3, there was no clear trend in GEM variation with temperature below 0°C. However, as soon as temperature reached 0°C (i.e., snow was melting), we noticed a significant increase of GEM concentration in the SIA.

3.5. GEM Fluxes Between the Snowpack and the Atmosphere

[19] Figure 4 displays GEM exchange fluxes from the snowpack to the atmosphere from 18 to 20 March and from 22 to 24 March. GEM fluxes exhibited distinct diurnal patterns strongly correlated with solar irradiation. We observed peak emissions of GEM from the snowpack to the atmosphere during the day around 1.4 to 3.3 ng m^{-2} h^{-1} (see Table 2). Integration over the entire daytime period (from 6:00 to 21:00) resulted in daily GEM emissions of 3.9 to 12.2 ng m^{-2} d^{-1}. Over the entire measurement campaign of five days, this loss was estimated at ~50 ng m^{-2}. We measured mean incorporation fluxes of about ~0.15 ± 0.07 ng m^{-2} h^{-1}, from 21:00 to 6:00 during five days. Chamber blanks were determined at the beginning of the campaign and yielded a flux overestimation of 0.02 ± 0.11 ng m^{-2} h^{-1} (cartridge A) and 0.03 ± 0.14 ng m^{-2} h^{-1} (cartridge B). As deposition fluxes were close to the detection limit, we could not conclude that GEM incorpo-

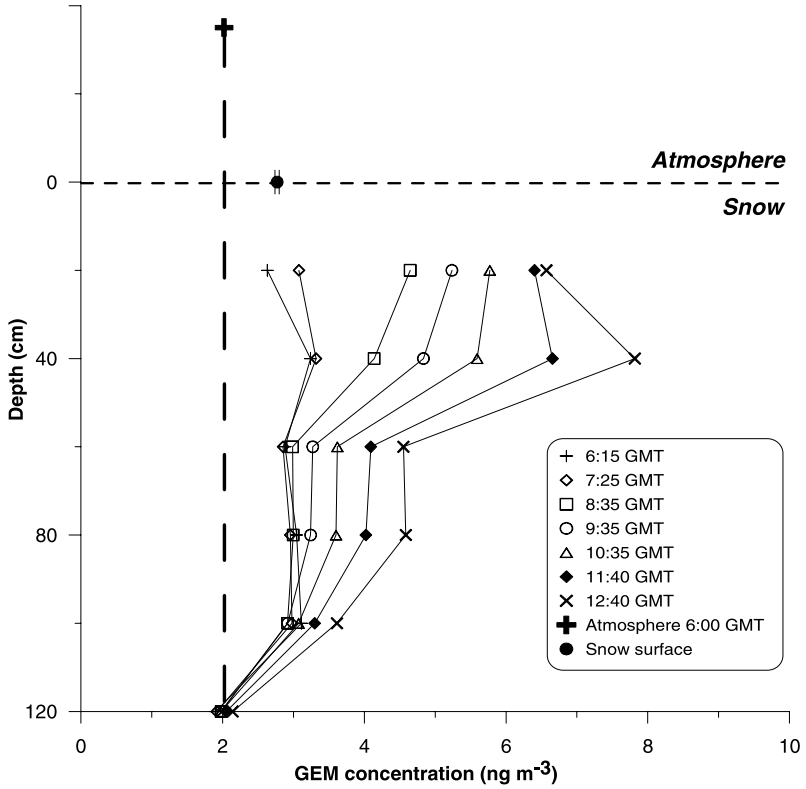


Figure 1. GEM profiles in interstitial snow air from the surface to 120 cm depth on March 15. Surface concentration reported here is an average of 20 measurements obtained the same day between 1:00 and 3:00 pm. The atmospheric level is the concentration determined at 6:00 am before sunrise. The error bar reported at the surface is one standard deviation of the mean values.

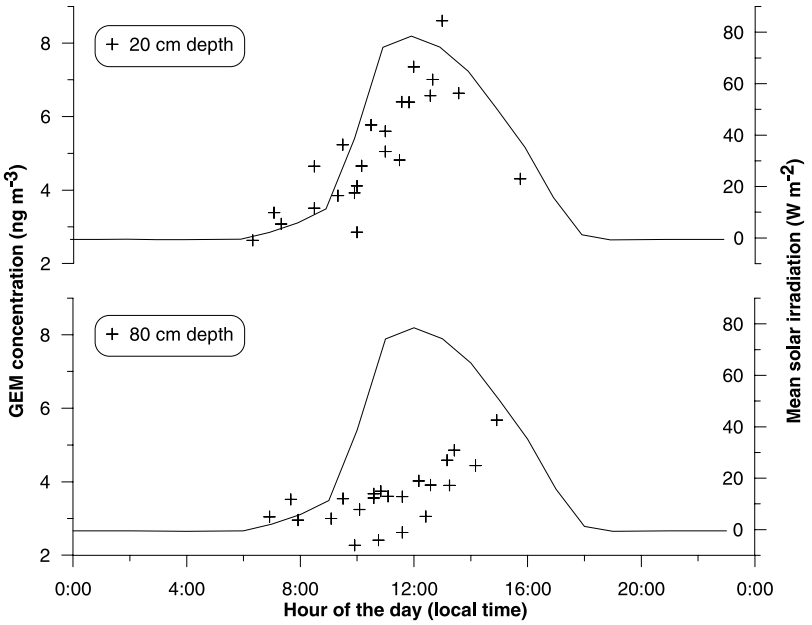


Figure 2. Variation of GEM concentrations in the snowpack (ng m^{-3}) at 20 and 80 cm depth with time. All data obtained during the field campaign are reported. Solar radiation is the mean calculated for the entire measurement period.

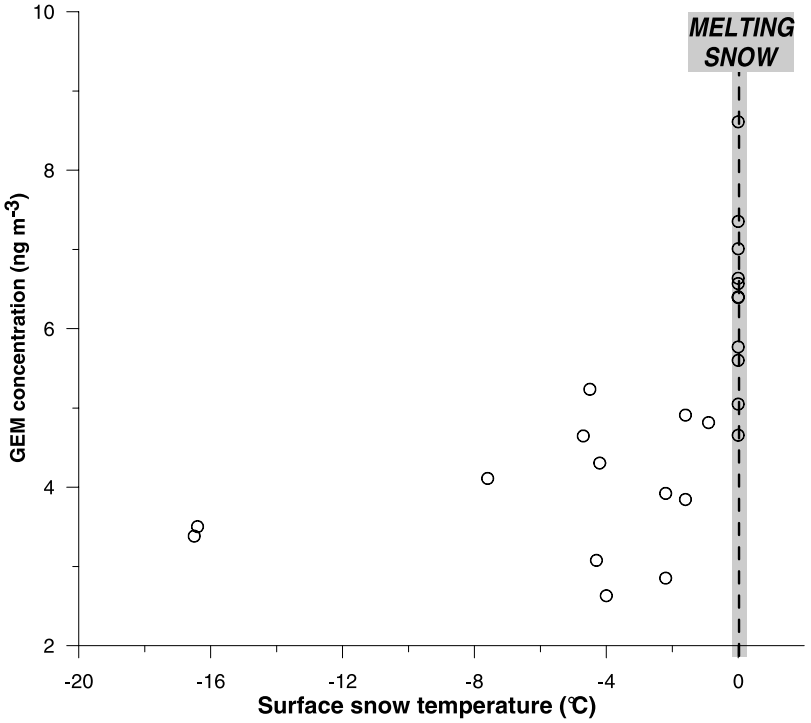


Figure 3. Increase of GEM concentration (ng m^{-3}) in the snow interstitial air at 20 cm depth with snow temperature from March 9 to 24.

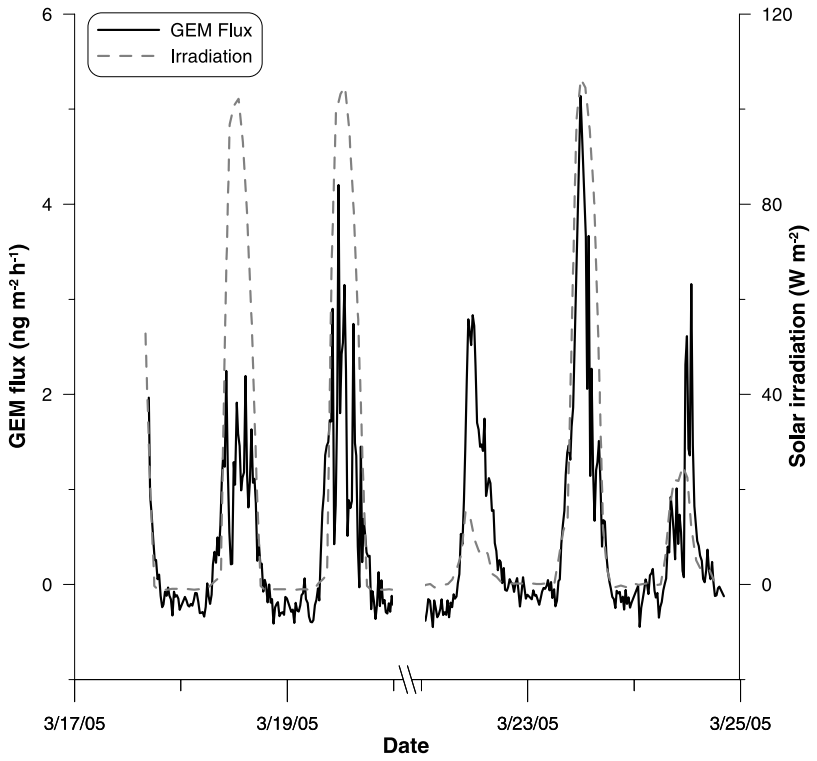


Figure 4. GEM fluxes (ng m^{-2} h^{-1}) from the snowpack to the atmosphere and solar irradiation (W m^{-2}) from March 17 to 24.

Table 2. GEM Fluxes (ng m^{-2} h^{-1}) From the Snowpack to the Atmosphere Measured During Daytime and Nighttime From 17 to 24 March

Time	Max Emission, ng m^{-2} h^{-1}	Integrated Emission, ng m^{-2} d^{-1}
18.03.2005[a]	1.4	7.84
19.03.2005[a]	3.08	12.09
20.03.2005[a]	2.28	10.22
23.03.2005[a]	3.34	12.2
24.03.2005[a]	1.63	5.64
Total[b]		49.99
Statistics[b]		
Mean	2.35	9.56
Std	0.86	2.83
P-value	5	5

[a]Day from 6:00 am to 9:00 pm.
[b]Values calculated from 5 days.

ration actually took place. We had no data from GEM in SIA at night as our probes could not be applied at night, but GEM concentrations at sunrise were always above atmospheric levels (see Figure 2).

3.6. Laboratory Flux Chamber Measurements

3.6.1. Irradiation Investigations

[20] In the laboratory, we first measured the evolution of GEM exchange fluxes with radiation intensity from 0 to 120 W m^{-2} [see *Balhmann et al.*, 2006 for details]. Such measurements were done using different filters. The snow was kept at −4°C. GEM fluxes exhibited linear relations with irradiation as reported in Table 3. At a constant radiation power of about 120 W m^{-2}, the maximum fluxes were 15.4 ng m^{-2} h^{-1}, 6.5 ng m^{-2} h^{-1} and 1.9 ng m^{-2} h^{-1} without a filter, with a 295 nm filter and with a 340 nm filter respectively. In the darkness and using the 295 nm filter, Table 3 reports a positive emission flux of about ∼0.4 ng m^{-2} h^{-1} which is not consistent with measurements carried out in the field. Using data presented on Table 3, we quantified the role of UVA, UVB and visible radiation in the snowpack. We identified the part of GEM emission due to three wavelength intervals corresponding to the different filters used: below 295 nm, from 295 to 340 nm, and above 340 nm. These results are presented in Figure 5 and show that both UVA (320–400 nm) and UVB (280–320 nm) wavelengths play an active role in photochemical processes in the snowpack. However, UVB light could be the most efficient for inducing GEM production.

3.6.2. Temperature Investigations

[21] Temperature data and consequently the influence of liquid water in the snowpack are reported in Figure 6, which shows the mercury emission flux as a function of time. Radiation phases during the experiment are indicated by shaded areas: we applied a radiation intensity of 120 W m^{-2} and a Pyrex filter to cut off wavelength below 295 nm throughout the experiment. At the beginning of the experiment, from 0 to 420 min, the temperature was kept at −4°C. After 425 min, the temperature of the chamber was set to +1.5°C allowing the snow to melt. As one can see in Figure 6, the flux exhibited several distinct patterns which are denominated by characters *a* to *d*.

[22] *Phase a.* During the first 300 min, the snow was kept in the dark at −4°C. The mean flux was 0.42 ± 0.05 ng m^{-2} h^{-1}. The chamber outlet mean concentration used for the determination of the GEM flux was 0.17 ± 0.02 ng m^{-3}.

[23] *Phase b*. During the next phase of the experiment we turned on the light and determined the photo induced flux over this sample at −4°C. The flux increased from 0.4 ng m^{-2} h^{-1} to about 8.2 ng m^{-2} h^{-1} within 20 min, which roughly corresponds to the turnover time of the chamber. After this rapid initial increase the flux decreased exponentially: the dashed line shows the extrapolated flux to the end of the experiment.

[24] *Phase c*. After 425 min the chamber temperature was set to +1.5°C allowing the snow to melt. With the beginning of the snowmelt, the flux increased from 5.9 ng m^{-2} h^{-1} to about 7.7 ng m^{-2} h^{-1} and then seemed to stabilize to a lower level of 6.8 ng m^{-2} h^{-1}.

[25] *Phase d.* When most of the snow had melted the emission of GEM from the snow suddenly decreased and stayed constant at about 2.0 ng m^{-2} h^{-1}.

4. Discussion

4.1. GEM in the Lower Atmosphere

[26] GEM atmospheric concentrations of 1.8 ± 0.4 ng m^{-3} measured at Col de Porte are close to the mean GEM concentration of about 1.82 ± 0.34 ng m^{-3} reported for the Wank station (47°31 N, 11°09 E, 1780 m a.s.l., Germany) in 1996 [*Slemr and Scheel*, 1998]. More recently, a subalpine site in Switzerland showed GEM concentrations of ∼1.6 ng m^{-3} during a summer measurement campaign [*Obrist et al.*, 2006]. No GEM gradient was observed between 10 and 200 cm above the snow surface at Col de Porte. This is in agreement with observations made in Barrow in the spring 2004. Indeed, *Aspmo* and coworkers observed a significant increase of GEM concentrations in a height of centimeters above the snow but they could not detect any significant concentration variations from 10 cm to 200 cm above the snowpack (*Aspmo*, personal communication). *Steffen et al.* [2002] reported homogenous GEM concentrations in the Arctic atmosphere within several meters above the snow surface during periods without any depletion event.

4.2. Mercury Balance in the Snowpack

[27] GEM in the SIA reached concentrations between 1.7 and 9 ng m^{-3}. As mentioned before, GEM data collected at 20 cm depth could be influenced by cosampling with ambient air, and by diffusion processes. A part of GEM formed in the snowpack close to the surface could diffuse immediately to the atmosphere. These considerations could explain that, after 10:00, the highest concentrations are not

Table 3. Linear Relations Between GEM Emission Fluxes and Radiation (R) Measured With a Cut Off of 340 nm, Cut Off of 295 nm and Without any Filter[a]

	$F_{GEM}(R)$	r^2	P-value
No Filter	0.107 × R + 0.564	0.99	11
Cut off 295 nm	0.048 × R + 0.348	0.98	10
Cut off 340 nm	0.010 × R + 0.744	0.88	11

[a]Radiation is in W m^{-2}, and GEM Flux in ng m^{-2} h^{-1}.

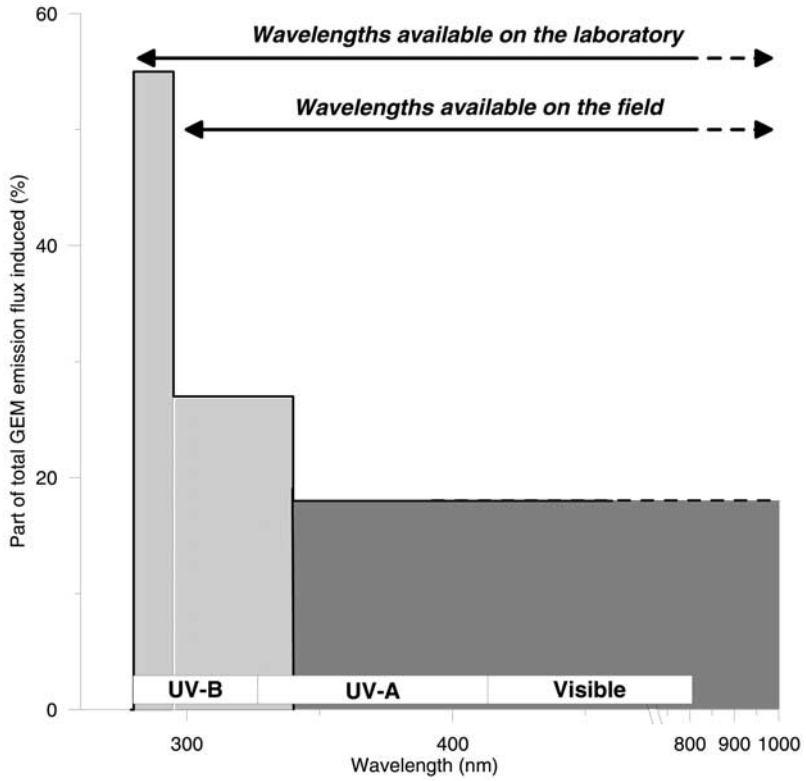


Figure 5. Schematic representation of the proportion of GEM emission induced by three wavelength intervals: below 295 nm, from 295 to 340 nm, and above 340 nm. Total GEM flux represents 100%. UVB (280–320 nm), UVA (320–400 nm) and visible (400–800 nm) intervals are represented. Arrows indicate the wavelengths available in the field and in the laboratory respectively.

measured anymore at 20 cm, but at 40 cm depth. GEM represented at Col de Porte approximately 0.1% of the mercury content in the snowpack. This value is comparable to the mercury balance in the Arctic snowpack estimated at Ny Ålesund (Svalbard) [*Ferrari et al.*, 2005] where GEM represented less than 1% of mercury. Total mercury exhibited a concentration range from 80 ± 08 ng l^{-1} to 160 ± 15 ng l^{-1} in the Col de Porte snowpack (see Table 1). This result is in good agreement with data reported by *Ferrari et al.* [2002] who measured Hg_T in different alpine snowpacks, including the Col de Porte snowpack. They obtained Hg_T concentrations as high as 130 ng l^{-1}. Such high concentrations of total mercury could be linked to anthropogenic influences and the proximity of a large urban area. Reactive mercury remained below the detection limit (0.2 ng l^{-1}) at all depths in the Col de Porte snowpack. *Ferrari et al.* [2002] measured Hg_R at the same location and also reported concentrations below their detection limit (which was about 0.8 ng l^{-1}). *Lalonde et al.* [2003] quantified Hg_R concentrations on a remote and temperate area in north-western Ontario (Canada) by gas-phase atomic fluorescence spectrometry with a detection limit of about 0.04 ng l^{-1}. They showed that 40% of Hg_R deposited during snow fall events were lost within 24 h due to reduction processes, with concentrations decreasing from ∼1.4 ± 0.5 ng l^{-1} to ∼0.8 ± 0.3 ng l^{-1}. Furthermore, measuring Hg_R in old snow layers, they obtained concentrations as low as 0.2 ± 0.1 ng l^{-1}. The concentrations we measured at Col de Porte are consistent with these data. Because the snow collected for Hg_R analysis was 10 days old, we assume that Hg_R previously deposited during wet events was completely lost. *Lalonde et al.* [2003] report that UVB-initiated Hg(II) reduction could lead to a net snow-to-air transfer of mercury. Our field and lab flux measurement support the hypothesis that Hg_R could be transformed after deposition. Production of GEM in the SIA was observed every day during our field work, and results obtained using our laboratory flux chamber suggest that UV radiation plays a key role in GEM emission from the snowpack (for more details see Section 4.4). Another option is that wet deposition could have been largely depleted in reactive mercury. Past studies on mercury speciation in clouds carried out at the site of Puy de Dome, 300 km from the area investigated, gave concentrations of about 10 to 50 ng l^{-1} for Hg_T and about 0.8 to 3.5 ng l^{-1} for Hg_R [*Gauchard et al.*, 2003]. Some recent research works also suggest that bacteria and microorganisms could interact with Hg_R in the snowpack [*Amato et al.*, 2007]. Possibly, the low measured Hg_R concentrations may be a combination of both minor wet deposition during snow fall episodes and destruction of reactive mercury complexes in the snowpack partially due to active photoreduction mechanisms that are discussed in Section 4.3.

4.3. The Alpine Snowpack, a Source of GEM

4.3.1. Irradiation and GEM Production

[28] Both destruction and production of GEM were observed in the SIA in polar areas [*Dommergue et al.*,

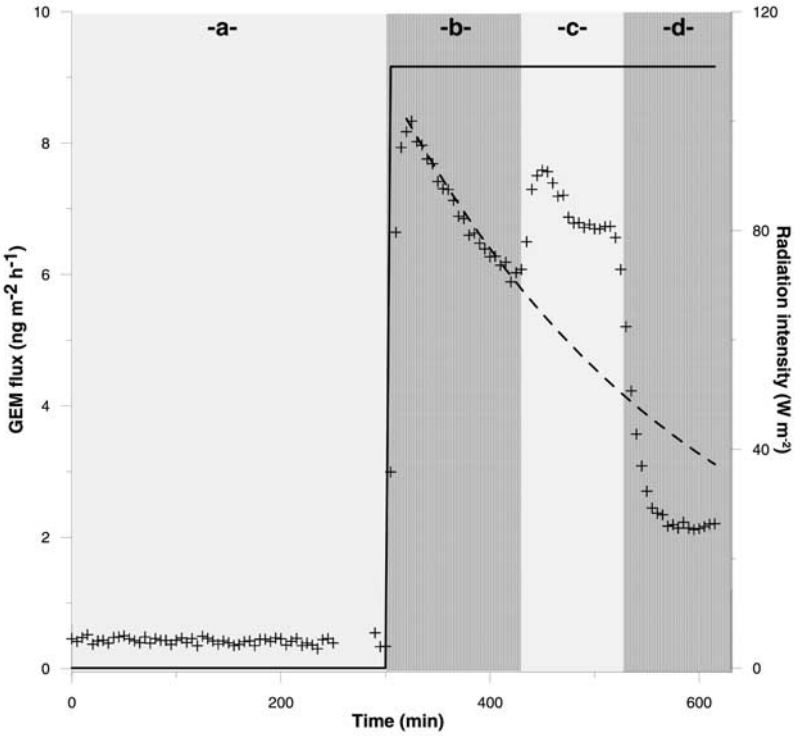


Figure 6. Variation of GEM flux (ng m^{-2} h^{-1}) with time measured in the laboratory flux chamber. Phase a reports dark flux at −4°C. During phase b, c and d, total irradiation was 120 W m^{-2} with wavelengths above 295 nm. Temperature in the chamber was kept at −4°C during phase b, and then increased to +1.5°C during phase c and d.

2003c; *Ferrari et al.*, 2004b]. In the arctic snowpack, GEM oxidation probably competes with Hg(II) reduction, and the SIA can exhibit GEM concentrations lower or higher than atmospheric levels. At Col de Porte, all the data collected during March 2005 from the surface to the bottom of the snowpack were above the atmospheric background (1.8 ng m^{-3}). Our results showed GEM production, but did not indicate the occurrence of GEM oxidation. GEM concentrations in the SIA and GEM emission from the snow surface at Col de Porte showed a diurnal pattern well correlated with solar irradiation as reported in Figures 3 and 5. These observations suggested that GEM production is driven by photolytic mechanisms. Previous studies have pointed out the role of irradiation in GEM production in the SIA [*Xiao et al.*, 1994; *Lalonde et al.*, 2002; *Dommergue et al.*, 2003c], and we observed at Col de Porte simultaneous increases of irradiation and GEM concentration at 20 cm depth (see Figure 2). A recent study showed that warmer, wetter and midlatitude snowpack are more transparent to UV radiation than dry and cold snowpacks from the high Arctic [*Fisher et al.*, 2005]. They also suggest that most of the photochemical reactions (85%) occur in the top 15–60 cm of the snowpack. Our alpine snowpack is warm around −2°C. We thus expect that photochemical reactions will occur from the surface to 40 cm depth. Deeper in the snowpack, as reported at 80 cm depth in Figure 2, a delay appears between the increase of GEM concentration and solar irradiation. Diffusion of GEM from the upper layer is therefore assumed to explain daily GEM variations in the bottom layers of the snowpack. The production of GEM at the surface of the snowpack could be the result of direct photodissociation of Hg(II) complexes, e.g., hydroxo or chlorocomplexes. *Ferrari et al.* [2002] showed that these complexes represent the predominant mercury species in the alpine snowpack. These reduction mechanisms were observed in water solutions [*Xiao et al.*, 1994] and suggested to occur in snow [*Lalonde et al.*, 2002, 2003]. However, GEM could also be produced by the reduction of Hg(II) complexes by photochemically produced compounds: hydroperoxyl radical ($HO_2^{\cdot}$) was proposed as a potential reductant of Hg(II) in the snow [*Lin and Pehkonen*, 1999]. However, this hypothesis has to be considered carefully, since a recent study based on thermodynamical considerations showed that reduction of Hg(II) to GEM by $HO_2^{\cdot}$ radicals should be of minor importance [*Gardfeldt and Jonsson*, 2003]. Moreover, even if we were not able to measure GEM in the SIA during the night, we noticed higher concentrations than atmospheric ones in the whole snowpack and especially in the surface layers (see Figure 2 with 2.6 ng m^{-3} at 20 cm depth and 3.4 ng m^{-3} at 40 cm depth before 6:30 am) at sunrise. It suggests that the reduction of Hg(II) could also be possible in the dark. This production of GEM in the dark has also been reported in snow samples collected in a midlatitude snowpack [*Lalonde et al.*, 2003] and inside an arctic snowpack [*Ferrari et al.*, 2004b].

4.3.2. Influence of Liquid Water in the Snowpack

[29] An increase of the snow temperature can affect GEM production in the alpine snowpack. We observed a significant increase of GEM concentrations in the snowpack

when the snow was melting as displayed in Figure 3. The link between snow temperature and GEM production has been reported for an arctic snowpack in Ny Ålesund, Svalbard [*Ferrari et al.*, 2005]. *Dommergue et al.* [2003b] measured peak GEM emission fluxes around 25 ng m^{-2} h^{-1} at Kuujjuarapik (Quebec, Canada) during the first day of snowmelt. *Lalonde et al.* [2003] observed significant photoreduction of Hg(II) complexes during snowmelt at temperate latitudes. Liquid water in the snowpack could enhance GEM production. The increase of snow temperature leads to an increase of the thickness of the water films around snow grains. This liquid layer is an active chemical reactor around snow grains [*Takenaka et al.*, 1992]. *Bales et al.* [1990] showed that ionic species accumulated during snow precipitation and finally concentrated in snow grains could be released in the earliest fraction of meltwater. This ionic pulse could also affect Hg(II) complexes. Reduction reactions could take place in the aqueous phase with enhanced reaction rates [*Xiao et al.*, 1994]. They showed that mercury complexes are efficiently photodissociated in aqueous solutions. Such photodissociation reactions may occur in snow [*Lalonde et al.*, 2002, 2003] and could be enhanced during snowmelt by the presence of liquid water in the snowpack.

4.3.3. GEM Fluxes From the Snowpack to the Atmosphere

[30] GEM emission fluxes measured at Col de Porte are quite close to fluxes reported for arctic and sub-arctic snowpacks if we do not consider large emissions measured immediately after AMDEs [*Dommergue et al.*, 2003c; *Schroeder et al.*, 2003; *Ferrari et al.*, 2005; *Brooks et al.*, 2006]. GEM fluxes from the snowpack to the atmosphere exhibited a diel pattern correlated with solar radiation for the whole period of the study (see Figure 4). These results confirm that GEM production in the snowpack is mainly due to photochemical mechanisms. Some measurements of GEM concentrations in the SIA before sunrise suggested dark production of GEM at night. Such dark production did not induce any detectable emission flux from the snow surface.

4.4. Modeling of Field Observations Using Laboratory Measurements

[31] Temperature in the snowpack and solar radiation were identified in the field to be the main environmental parameters driving GEM production in the SIA. Laboratory investigations with a flux chamber confirmed these observations, and enable a better simulation of GEM production processes.

4.4.1. Effect of Irradiation

[32] As reported in Table 3, there is a linear relationship between the GEM flux and the radiation intensity over different spectral ranges. These results support the hypothesis that the reemission of GEM from snowpacks is mostly driven by solar radiation. We calculated GEM emission ratios from our irradiation experiments with UVA, UVB and visible light. All ratios were independent of the radiation intensity. It is therefore concluded that UVA (320–400 nm) could induce GEM production, whereas UVB (280–320 nm) is the most efficient spectral band for GEM production. When the snow was exposed to light with unfiltered light (providing some UV wavelengths which are not available at the Earth's surface), the fluxes measured were twice as high as those measured with a spectrum available at the Earth's surface. However, one must notice that the use of a filter reduced the intensity of irradiation of about 10% over the entire spectrum. As we used GEM-free air at the inlet of the chamber, we were not representative of the atmospheric GEM background of ~1.8 ng m^{-3}. We artificially created high gradients between the SIA and the air above the snow surface in the laboratory. The GEM concentration at which no exchange occurs between the snow surface and the chamber is termed the compensation point [*Hanson et al.*, 1995]. This compensation point increased with radiation considering snow samples from Col de Porte. We obtained surprisingly a good agreement between field and laboratory flux data for high radiation values. For radiation of ~80 W m^{-2}, laboratory measurements gave a flux of ~4 ng m^{-2} h^{-1} using a cut-off of 295 nm (this filter enable to reproduce natural light radiation under clear sky conditions). This value is close to the fluxes measured in the field at midday (see Figure 4). However, considering low radiation values, the light induced fluxes measured in the laboratory were significantly higher than these obtained in the field. We assumed that the compensation point was high compared to 1.8 ng m^{-3} at ~80 W m^{-2}, but between 0 and 1.8 ng m^{-3} in dark conditions. Finally, the GEM flux observed in the darkness had no relevance to natural conditions. The laboratory measurements did not allow us to explain GEM chemistry in the Col de Porte snowpack at night.

4.4.2. Kinetic Considerations

[33] With constant radiation and temperature (phase b, Figure 6), the GEM flux decreased exponentially indicating a pseudo first order reaction. Without any filter the decay of the flux was given by:

$$F = 15.4 \times \exp(-0.185 \times t), \left(r^2 = 0.97, n = 41\right), \text{ in ng } m^{-2}h^{-1}$$

[34] The dashed line on Figure 6 indicates the expected decay of the flux with a cut off of 295 nm. This decay could be described by the following equation:

$$y = 6.5 \times \exp(-0.238 \times t), \left(r^2 = 0.98, n = 16\right)$$

[35] These data imply that 95% of the Hg(II) available for photoreduction was reduced within 16.2 h (filter 295 nm) and 12.6 h (no filter) respectively. It is noteworthy that the flux decreased with different time constants for the different spectral ranges. With a cut off of 295 nm, the kinetic constant was ~0.238 h^{-1}. The corresponding lifetime was ~4 h. This value could be compared to previous studies. It was lower than the photolysis rate constant of $Hg(OH)_2$ in aqueous phase given by *Xiao et al.* [1994], who found a value of ~0.432 h^{-1}. For freshwaters exposed to light, *Zhang and Lindberg* [2001] determined rate constants between ~0.1 and 0.3 h^{-1} for GEM production.

[36] As the penetration of UVB radiation into snowpacks is limited to the top layers of the snow [*Fisher et al.*, 2005], we also assessed the effect of mechanical disturbance of the top snow stratification on the light induced emission of mercury. A snow sample was exposed to light (cut off of 295 nm) for 3 h. Then the radiation was stopped and the

surface of the snow (~1 cm) was mechanically disturbed with a stainless steel spatula and afterward the radiation was continued for one additional hour. At the beginning of the experiment, we observed a flux of 6.1 ng m^{-2} h^{-1} which decreased to 3.5 ng m^{-2} h^{-1} after 3 h and recovered to 4.9 ng m^{-2} h^{-1}. Even if the flux did not completely recover, this data clearly show that mechanical or physical disturbance at the snow surface, e.g., due to melting, may recharge the mercury pool at the snow surface available for photoreduction.

4.4.3. The Role of Temperature and Liquid Water

[37] Phase c in Figure 6 shows the influence of the temperature in the snowpack on GEM production. When liquid water appeared in the snowpack, GEM emission flux rapidly increased to 7.7 ng.m^{-2}.h^{-1}, and then stabilized at ~7 ng m^{-2} h^{-1}. As discussed before, we assume that liquid layers around snow grains could act as a chemical reactor, concentrating ionic species. A large exchange area between water and the SIA, and higher kinetic rates in the aqueous phase could explain the higher fluxes. This hypothesis is further supported by the rapid decrease reported in phase d. When the snow has melted almost entirely, the exchange surface between water and air suddenly decreased, and all the ionic species, which were previously concentrated in a thin water film, were now diluted in a large volume of water. These preliminary results show that the fate of mercury during snowmelt could be a rapid reduction of Hg_R complexes in the snowpack followed by an emission of GEM to the atmosphere. However, Hg_R complexes could also be transferred to the meltwater where exchange with the atmosphere is much more limited. Hence mercury could become available for accumulation in ecosystems.

4.5. Fate of Mercury Species During Snowmelt

[38] *Dommergue et al.* [2003b] reported total mercury concentrations of about ~22.5 ng l^{-1} in surface snow and ~10.0 ng l^{-1} in meltwater samples at Kuujjuarapik (Quebec, Canada). At Col de Porte we measured concentrations almost one order of magnitude higher, with ~160 ng l^{-1} in surface snow and 79 ± 1, 63 ± 3 and 74 ± 2 ng l^{-1} in three meltwater samples. We obtained the same ratio between surface snow and meltwater concentrations at Col de Porte than at Kuujjuarapik, Quebec [2003c]. These preliminary results are of prime importance as they suggest that an important release of mercury could occur at springtime during snowmelt. Mercury levels in alpine meltwater are considerably higher than concentrations of ~1–7 ng l^{-1} reported for non-polluted river water [*Poissant*, 2002]. Further studies addressing the vulnerability and contamination of alpine ecosystems are needed, even if this release of mercury could occur in a limited period of the year.

5. Conclusion

[39] The present study reported GEM production and the exchange fluxes between the snowpack and the atmosphere in an alpine snowpack during snowmelt in spring 2005. Concentration of Hg_R was below detection limit and GEM in interstitial air represented less than 1% of the mercury in snowpack layers. The exchanges of GEM between the snowpack and the atmosphere were mostly driven by Hg(II) reduction during daytime, with mean integrated emissions from 5.64 to 12.20 ng m^{-2} d^{-1}. We demonstrated that liquid water in the snowpack enhanced GEM production. Irradiation and snow temperature played a key role in internal photoproduction of GEM, most likely by increasing the liquid layers at the surface of snow grains. These results were validated by laboratory flux chamber measurements: we were able to quantify the role of irradiation on GEM production.

[40] Rapid depletion of GEM has been observed in arctic snowpacks [*Dommergue et al.*, 2003c; *Ferrari et al.*, 2004b]. Halogen compounds such as bromine radicals were proposed to explain the involved oxidation processes [*Ariya et al.*, 2004; *Goodsite and Plane*, 2004]. Our results in the French Alps are in good agreement with this hypothesis: the alpine atmosphere, and thus the alpine snowpack, are poor in halogen compounds and no important GEM depletion could be observed neither in the atmosphere nor in the SIA.

[41] Preliminary studies of meltwater indicated higher levels of Hg as compared to non-polluted waters. Further studies are needed to better assess the fate of mercury during snowmelt in temperate areas as it could negatively affect drinking water quality.

[42] **Acknowledgments.** This research was funded by A.D.E.M.E. (Agence de l'Environnement et de la Maitrise de l'Energie, Programs 0162020 and 0462C0108) and the French PNCA program "Echanges Neige Polaire". We would like to thank the French Ministry of Research for its financial support of young scientists (so called A.C.I. JC 3012). Claude Boutron and Christophe Ferrari thank the Institut Universitaire de France (I.U.F.) for its financial help for this study. We thank Meteo-France and CEN staff for giving us the opportunity to work at the Col de Porte station, and for providing us meteorological data. We thank Florent Dominé for measuring the physical properties of the snowpack, and for his helpful comments concerning the snow characteristics.

References

Albert, M. R., and E. F. Shultz (2002), Snow and firn properties and air-snow transport processes at Summit, Greenland, *Atmos. Environ.*, *36*(15–16), 2789–2797.

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

Amato, P., R. Hennebelle, O. Magand, M. Sancelme, A. M. Delort, C. Barbante, C. Boutron, and C. Ferrari (2007), Bacterial characterization of the snowcover at Spitzberg, Svalbard, *FEMS Microbiol. Ecol.*, *59*(2), 242–254.

Ariya, P. A., et al. (2004), The Artic, a sink for mercury, *Tellus*, *56B*, 397–403.

Bales, R. C., R. Sommerfel, and D. Kebler (1990), Ionic tracer movement through a Wyoming snowpack, *Atmos. Environ.*, *24*, 2749–2758.

Bales, R. C., M. V. Losleben, J. R. McConnell, K. Fuhrer, and A. Neftet (1995), H_2O_2 in snow, air and open pore space in firn at Summit, Greenland, *Geophys. Res. Lett.*, *22*(10), 1261–1264.

Balhmann, E., R. Ebinghaus, and W. Ruck (2006), Development and application of a laboratory flux measurement system (LFMS) for the investigation of the kinetics of mercury emissions from soils, *J. Environ. Monit.*, *81*, 114–125.

Blais, J. M., S. Charpentié, F. Pick, L. E. Kimpe, A. St Amand, and C. Regnault-Roger (2005), Mercury, polybrominated diphenyl ether, organochlorine pesticide, and polychlorinated biphenyl concentrations in fish from lakes along an elevation transect in the French Pyrénées, *Ecotoxicol. Environ. Saf.*, *63*(1), 91–99.

Boutron, C. F. (1990), A clean laboratory for ultra-low concentration heavy metal analysis, *J. Anal. Chem.*, *337*, 482–491.

Brooks, S., A. Saiz-Lopez, H. Skov, S. Lindberg, J. M. C. Plane, and M. Goodsite (2006), The mass balance of mercury in the springtime arctic environment, *Geophys. Res. Lett.*, *33*, L13812, doi:10.1029/2005GL025525.

Dommergue, A., C. P. Ferrari, F. Planchon, and C. F. Boutron (2002), Influence of anthropogenic sources on total gaseous mercury variability in Grenoble suburban air (France), *Sci. Total Environ.*, *297*, 203–213.

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

Dommergue, A., C. P. Ferrari, P.-A. Gauchard, C. F. Boutron, L. Poissant, M. Pilote, F. Adams, and P. Jitaru (2003b), The fate of mercury species in a sub-arctic snowpack during the snowmelt, *Geophys. Res. Lett.*, *30*(12), 1621, doi:10.1029/2003GL017308.

Dommergue, A., C. P. Ferrari, L. Poissant, P.-A. Gauchard, and C. F. Boutron (2003c), Diurnal cycles of gaseous mercury within the snowpack at Kuujjuarapik/Whapmagoostui, Québec, Canada, *Environ. Sci. Technol.*, *37*(15), 3289–3297.

Dommergue, A., E. Balhmann, R. Ebinghaus, C. Ferrari, and C. Boutron (2007), Laboratory simulation of Hg° emissions from a snowpack, *Anal. Bioanal. Chem.*, doi:10.1007/s00216-007-1186-2.

Ebinghaus, R., H. H. Kock, C. Temme, J. W. Einax, A. G. Löwe, A. Richter, J. P. Burrows, and W. H. Schroeder (2002), Antarctic springtime depletion of atmospheric mercury, *Environ. Sci. Technol.*, *36*(6), 1238–1244.

Engle, M. A., M. S. Gustin, and H. Zhang (2001), Quantifying natural source mercury emissions from Ivanhoe Mining Destrict, north-central Nevada, USA, *Atmos. Environ.*, *35*, 3987–3997.

EPA (1998), Method 7473: Mercury in solids and solutions by thermal decomposition, amalgamation, and atomic absorption spectrophotometry, pp. 36.

Ferrari, C. P., A. L. Moreau, and C. F. Boutron (2000), Clean conditions for the determination of ultra-low levels of mercury in ice and snow samples, *J. Anal. Chem.*, *366*, 433–437.

Ferrari, C. P., A. Dommergue, A. Veysseyre, F. A. M. Planchon, and C. F. Boutron (2002), Mercury speciation in the French seasonal snow cover, *Sci. Total Environ.*, *287*(1–2), 61–69.

Ferrari, C. P., A. Dommergue, and C. F. Boutron (2004a), Profiles of Mercury in the snow pack at Station Nord, Greenland shortly after polar sunrise, *Geophys. Res. Lett.*, *31*, L03401, doi:10.1029/2003GL018961.

Ferrari, C. P., A. Dommergue, H. Skov, M. Goodsite, and C. F. Boutron (2004b), Nighttime production of elemental gaseous mercury in interstitial air of snow at Station Nord, Greenland, *Atmos. Environ.*, *38*, 2727–2735.

Ferrari, C., et al. (2005), Snow-to-air exchanges of mercury in an Arctic seasonal snow pack in Ny-Alesund, Svalbard, *Atmos. Environ.*, *39*, 7633–7645.

Fisher, F. N., M. D. King, and J. Lee-Taylor (2005), Extinction of UV-visible radiation in wet midlatitude (maritime) snow: Implications for increased NOx emission, *J. Geophys. Res.*, *110*, D21301, doi:10.1029/2005JD005963.

Fritsche, J., D. Obrist, and C. Alewell (2006), Evidence of microbial control of Hg^0 emissions from uncontaminated terrestrial soils, *submitted to J. Plant Nutr. Soil Sci.*

Gardfeldt, K., and M. Jonsson (2003), Is bimolecular reduction of Hg(II) complexes possible in aqueous systems of environmental importance, *J. Phys. Chem.*, *107*, 4478–4482.

Gauchard, P.-A., A. Dommergue, C. P. Ferrari, L. Poissant, and C. Boutron (2003), Mercury speciation into tropospheric clouds, in *VIIth International Conference on Mercury as a Global Pollutant*, pp. 1577, RMZ-Materials and Geoenvironment, Ljubljana, Slovenia.

Goodsite, M. E., and J. M. C. Plane (2004), A Theoretical study of the oxidation of Hg° to $HgBr_2$ in the Troposphere, *Environ. Sci. Technol.*, *38*, 1772–1776.

Hanson, P. J., S. Lindberg, T. Tabberer, J. Owens, and K.-H. Kim (1995), Foliar exchange of mercury vapor: Evidence for a compensation point, *Water, Air, Soil Pollut.*, *80*, 373–382.

Honrath, R. E., Y. Lu, M. C. Peterson, J. E. Dibb, M. A. Arsenault, N. J. Cullen, and K. Steffen (2002), Vertical fuxes of NO_x; HONO, and HNO_3 above the snowpack at Summit, Greenland, *Atmos. Environ.*, *36*, 2629–2640.

Lalonde, J. D., A. J. Poulain, and M. Amyot (2002), The role of mercury redox reactions in snow on snow-to-air mercury transfer, *Environ. Sci. Technol.*, *36*(2), 174–178.

Lalonde, J. D., M. Amyot, M.-R. Doyon, and J.-C. Auclair (2003), Photo-induced Hg(II) reduction in snow from the remote and temperate Experimental Lake Area (Ontario, Canada), *J. Geophys. Res.*, *108*(D6), 4200, doi:10.1029/2001JD001534.

Lamborg, C. H., W. F. Fitzgerald, J. O'Donnell, and T. Torgersen (2002), A nonsteady-state compartmental model of global-scale mercury biogeochemistry with interhemispheric atmospheric gradients, *Geochim. Cosmochim. Acta*, *66*, 1105–1118.

Lin, C.-J., and S. O. Pehkonen (1999), The chemistry of atmospheric mercury: A review, *Atmos. Environ.*, *33*, 2067–2079.

Lindberg, S. E., S. Brooks, C.-J. Lin, K. J. Scott, M. S. Landis, R. K. Stevens, M. Goodsite, and A. Richter (2002), Dynamic oxidation of gaseous mercury in the Arctic troposphere at polar sunrise, *Environ. Sci. Technol.*, *36*(6), 1245–1256.

Lindqvist, O., and H. Rodhe (1985), Atmospheric mercury - A review, *Tellus*, *37B*, 136–159.

Obrist, D., M. S. Gustin, J. A. Arnone, D. W. Johnson, D. E. Schorran, and P. S. J. Verburg (2005), Measurements of gaseous elemental mercury fluxes over intact tallgrass prairie monoliths during one full year, *Atmos. Environ.*, *39*, 957–965.

Obrist, D., F. Conen, R. Vogt, R. Siegwolf, and C. Alewell (2006), Estimation of Hg° exchange between ecosystems and the atmosphere using 222Rn and Hg° concentration changes in the stable nocturnal boundary layer, *Atmos. Environ.*, *40*, 856–866.

Pacyna, J. M., and G. J. Keeler (1995), Sources of mercury in the Arctic, *Water, Air, Soil Pollut.*, *80*, 621–632.

Pacyna, E. G., J. M. Pacyna, and N. Pirrone (2001), European emissions of atmospheric mercury from anthropogenic sources in 1995, *Atmos. Environ.*, *35*(17), 2987–2996.

Petersen, G., R. Bloxam, S. Wong, J. Munthe, O. Krüger, S. R. Schmolke, and A. Vinod Kumar (2001), A comprehensive Eulerian modelling framework for airborne mercury species: model development and applications in Europe, *Atmos. Environ.*, *35*(17), 3063–3074.

Poissant, L. (2002), Mercury surface-atmosphere gas exchange in Lake Ontario/St. Lawrence river ecosystem, *Revue des Sciences de l'Eau*, *15*, 229–239.

Pyle, D. M., and T. A. Mather (2003), The importance of volcanic emissions for the global atmospheric mercury cycle, *Atmos. Environ.*, *37*, 5115–5124.

Roos-Barraclough, F., N. Givelet, A. Martinez-Cortizas, M. E. Goodsite, H. Biester, and W. Shotyk (2002), An analytical protocol for the determination of total mercury concentrations in solid peat samples, *Sci. Total Environ.*, *292*, 129–139.

Schroeder, W. H., and J. Munthe (1998), Atmospheric mercury - An overview, *Atmos. Environ.*, *32*(5), 809–822.

Schroeder, W. H., G. Keeler, H. Kock, P. Roussel, D. Schneeberger, and F. Schaedlich (1995), International field intercomparison of atmospheric mercury measurement methods, *Water, Air, Soil Pollut.*, *80*, 611–620.

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

Slemr, F., and H. E. Scheel (1998), Trends in atmospheric mercury concentrations at the summit of the Wank mountain, southern Germany, *Atmos. Environ.*, *32*(5), 845–853.

Slemr, F., E. G. Brunke, R. Ebinghaus, C. Temme, J. Munthe, I. Wangberg, B. Schroeder, A. Steffen, and T. Berg (2003), Worldwide trend of atmospheric mercury since 1977, *Geophys. Res. Lett.*, *30*(10), 1516, doi:10.1029/2003GL016954.

Steffen, A., W. H. Schroeder, J. Bottenheim, J. Narayana, and J. D. Fuentes (2002), Atmospheric mercury concentrations: Measurements and profiles near snow and ice surfaces in the Canadian Arctic during Alert 2000, *Atmos. Environ.*, *36*(15–16), 2653–2661.

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

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

Xiao, Z. F., J. Munthe, D. Strömberg, and O. Lindqvist (1994), Photochemical behavior of inorganic mercury compounds in aqueous solution, in *Mercury as a Global Pollutant - Integration and Synthesis*, edited by C. J. Watras and J. W. Huckabee, pp. 581–592, Lewis Publishers, Boca Raton.

Zhang, H., and S. E. Lindberg (2001), Sunlight and Iron(III)-induced photochemical production of dissolved gaseous mercury in freshwater, *Environ. Sci. Technol.*, *35*, 928–935.

E. Bahlmann, C. Boutron, A. Dommergue, X. Faïn, C. P. Ferrari, and S. Grangeon, Laboratoire de Glaciologie et Géophysique de l'Environnement (UMR 5183 CNRS/Université Joseph Fourier), 54, rue Molière, B.P. 96, 38402 St Martin d'Heres cedex, France. (fain@lgge.obs.ujf-grenoble.fr)

C. Barbante, W. Cairns, and P. Cescon, Environmental Sciences Department, University of Venice, Calle Larga S. Marta, 2137, I-30123 Venice, Italy.

R. Ebinghaus, Institute for Coastal Research, GKSS Research Centre, Max-Planck-Street 1, D-21502 Geesthacht, Germany.

J. Fritsche, Institute of Environmental Geosciences, University of Basel, Bernoullistrasse 30, 4056 Basel, Switzerland.

D. Obrist, Desert Research Institute, Division of Atmospheric Sciences, 2215 Raggio Parkway, Reno, NV 89512, USA.

ANNEXE B

Concentrations en mercure élémentaire gazeux dans le névé de Summit

Profondeur (m)	Concentration en Hg° ($ng.m^{-3}$)	1 σ ($ng.m^{-3}$)
15	1,78	0,17
25	1,68	0,08
30	1,7	0,17
40	1,81	0,09
50	1,67	0,08
58	1,77	0,08
63	1,69	0,12
66	1,77	0,08
70	1,97	0,08
72	2,18	0,15
74	1,87	0,08
76	2,6	0,17
78	2,85	0,21
79,5	2,31	0,08

Tableau B.1. Concentrations en mercure élémentaire gazeux mesurées dans le névé de Summit en juin 2006.

ANNEXE C

Paramétrisation du névé de Summit

Profondeur (m)	Densité ($g.cm^{-3}$)	Profondeur (m)	Densité ($g.cm^{-3}$)	Profondeur (m)	Densité ($g.cm^{-3}$)
0	0,330	30	0,621	60	0,760
1	0,335	31	0,626	61	0,765
2	0,342	32	0,630	62	0,769
3	0,350	33	0,635	63	0,774
4	0,364	34	0,640	64	0,778
5	0,380	35	0,645	65	0,782
6	0,399	36	0,649	66	0,787
7	0,419	37	0,654	67	0,791
8	0,439	38	0,659	68	0,795
9	0,458	39	0,664	69	0,800
10	0,477	40	0,668	70	0,804
11	0,495	41	0,673	71	0,808
12	0,511	42	0,678	72	0,812
13	0,526	43	0,682	73	0,816
14	0,538	44	0,687	74	0,821
15	0,546	45	0,692	75	0,825
16	0,552	46	0,696	76	0,829
17	0,558	47	0,701	77	0,833
18	0,563	48	0,706	78	0,836
19	0,568	49	0,710	79	0,839
20	0,573	50	0,715	80	0,842
21	0,578	51	0,720	81	0,844
22	0,583	52	0,724	82	0,847
23	0,587	53	0,729	83	0,850
24	0,592	54	0,733	84	0,852
25	0,597	55	0,738	85	0,855
26	0,602	56	0,742	86	0,857
27	0,607	57	0,747	87	0,860
28	0,611	58	0,751	88	0,862
29	0,616	59	0,756	89	0,864

Tableau C.1. Profil de densité utilisé pour la modélisation du transport des gaz dans le névé de Summit.

Profondeur (m)	Porosité fermée	Profondeur (m)	Porosité fermée	Profondeur (m)	Porosité fermée
0	0,00%	30	0,00%	60	0,05%
1	0,00%	31	0,00%	61	0,06%
2	0,00%	32	0,00%	62	0,07%
3	0,00%	33	0,00%	63	0,09%
4	0,00%	34	0,00%	64	0,11%
5	0,00%	35	0,00%	65	0,14%
6	0,00%	36	0,00%	66	0,17%
7	0,00%	37	0,00%	67	0,21%
8	0,00%	38	0,00%	68	0,26%
9	0,00%	39	0,00%	69	0,33%
10	0,00%	40	0,00%	70	0,41%
11	0,00%	41	0,00%	71	0,52%
12	0,00%	42	0,00%	72	0,67%
13	0,00%	43	0,00%	73	0,87%
14	0,00%	44	0,00%	74	1,14%
15	0,00%	45	0,00%	75	1,50%
16	0,00%	46	0,01%	76	2,00%
17	0,00%	47	0,01%	77	2,70%
18	0,00%	48	0,01%	78	3,42%
19	0,00%	49	0,01%	79	4,29%
20	0,00%	50	0,01%	80	5,41%
21	0,00%	51	0,01%	81	6,83%
22	0,00%	52	0,01%	82	8,03%
23	0,00%	53	0,02%	83	7,74%
24	0,00%	54	0,02%	84	7,47%
25	0,00%	55	0,02%	85	7,20%
26	0,00%	56	0,03%	86	6,94%
27	0,00%	57	0,03%	87	6,68%
28	0,00%	58	0,04%	88	6,44%
29	0,00%	59	0,04%	89	6,20%

Tableau C.2. Profil de porosité fermée reconstruit d'après Goujon *et al.* (2003) pour le névé de Summit.

Profondeur (m)	D_{eff} ($m^2.an^{-1}$)	Profondeur (m)	D_{eff} ($m^2.an^{-1}$)	Profondeur (m)	D_{eff} ($m^2.an^{-1}$)
0	318,456	30	227,890	60	94,794
1	317,958	31	224,514	61	86,354
2	315,443	32	221,069	62	77,392
3	312,865	33	217,555	63	67,875
4	310,224	34	213,971	64	57,705
5	307,521	35	210,319	65	46,714
6	304,755	36	206,599	66	34,740
7	301,928	37	202,814	67	21,369
8	299,039	38	198,966	68	6,103
9	296,089	39	195,059	69	1,130
10	293,081	40	191,098	70	0,861
11	290,014	41	187,097	71	0,742
12	286,894	42	183,073	72	0,317
13	283,722	43	179,031	73	0,276
14	280,503	44	174,972	74	0,263
15	277,245	45	170,902	75	0,213
16	273,953	46	166,824	76	0,110
17	270,637	47	162,737	77	0,100
18	267,303	48	158,582	78	0,094
19	263,962	49	154,339	79	0,089
20	260,621	50	150,007	80	0,083
21	257,290	51	145,582	81	0,074
22	253,979	52	141,063		
23	250,695	53	136,450		
24	247,450	54	131,744		
25	244,248	55	126,813		
26	241,036	56	121,489		
27	237,791	57	115,712		
28	234,515	58	109,407		
29	231,213	59	102,477		

Tableau C.3. Profil de diffusivité effective du CO_2 reconstruite pour le site de Summit.

ANNEXE D

Nouveau chapitre de la thèse



Valorisation des compétences

Mentor : Jean-Christophe Klein

1. Cadre général de la thèse

1.1. Présentation du sujet

Plusieurs catastrophes d'intoxication collective, comme celle de Minamata en 1956 au Japon, ont mis en évidence le potentiel létal du mercure. L'utilisation de ce polluant extrêmement toxique a diminué ces dernières années, mais la consommation de certains poissons et mammifères marins continue à être régulée au Canada ou au Japon à cause de leurs concentrations trop élevées en mercure organique. Le mercure est aujourd'hui reconnu par le PNUE (Programme des Nations Unies pour l'Environnement) comme un élément particulièrement dangereux pour l'environnement et l'homme à l'échelle mondiale. A travers un « Programme Mercure », le PNUE cherche à sensibiliser les Etats à la problématique de la pollution au mercure. C'est dans ce contexte que des scientifiques de toutes nationalités cherchent aujourd'hui à mieux comprendre l'impact des activités humaines sur le cycle biogéochimique du mercure.

Résumé de la thèse :

Le mercure existe naturellement dans l'environnement, mais c'est également un polluant toxique émis dans l'atmosphère majoritairement sous sa forme monoatomique gazeuse Hg° par les activités industrielles humaines. Depuis 150 ans, ces émissions liées à l'homme sont d'égale importance que les sources naturelles. Le cycle biogéochimique de ce métal est complexe et on le connaît mal. Pourtant, le mercure transporté et transformé dans l'atmosphère, se dépose sur les sols et les surfaces enneigées. Il s'accumule dans les êtres vivants, des poissons jusqu'à l'homme, dans des environnements loin de toutes sources polluantes tels que les environnements polaires, et est responsable de maladies extrêmement graves. Pour identifier les mécanismes physiques et chimiques qui conduisent à cette contamination au mercure, il faut aujourd'hui mieux comprendre comment le cycle naturel du mercure a été perturbé par l'homme. Il faut donc remonter dans le passé alors qu'aucune mesure directe n'est disponible. En utilisant les archives glaciaires et l'air ancien piégé dans les calottes polaires, ma thèse a cherché à reconstruire l'évolution des concentrations en mercure gazeux dans l'atmosphère sur le dernier siècle. Cette approche devrait permettre de mieux quantifier l'impact de l'homme sur les niveaux de mercure gazeux contenus dans l'atmosphère.

Résultats attendus :

Mon travail de thèse a pour premier objectif de reconstruire l'évolution des concentrations en mercure gazeux dans l'atmosphère sur les dernières décennies à partir des archives glaciaires, comme cela a été fait pour les gaz à effet de serre. Une fois déterminée, cette

évolution atmosphérique sera à confronter à nos connaissances sur le cycle global du mercure afin de mieux comprendre la perturbation due aux sources anthropiques et le rôle des puits naturels pour cet élément.
C'est un sujet innovant qui répond à une véritable demande de la communauté scientifique internationale travaillant sur la thématique du mercure dans l'environnement.

Enjeux de la thèse :

Le mercure est un polluant dangereux, et les émissions humaines sont aujourd'hui estimées d'égale importance aux émissions naturelles. Une contamination des écosystèmes polaires a été mise en évidence depuis plus d'une dizaine d'années. Cependant on connaît très mal le cycle biogéochimique de ce métal, car il est complexe et implique le mercure sous des formes variées. Au sein de ce cycle, l'atmosphère et la forme « mercure gazeux » jouent un rôle essentiel au niveau du transport du polluant. On dispose de peu d'informations, puisque les véritables mesures en continu n'on été initiées que depuis 20 ans. La communauté scientifique travaillant sur le mercure, et réunie à Madison (WI, USA, conférence en août 2006) regrette ce manque de données. En effet, les scientifiques sont aujourd'hui interpellés par les politiques sur les causes et les stratégies environnementales à mettre en œuvre pour limiter la pollution au mercure dans les régions polaires (ceci est tout particulièrement vrai au Canada).
Mais les enjeux de cette thèse ne sont pas que scientifiques et sociétaux. Ils sont également techniques. Démontrer à Summit qu'il est analytiquement possible de mesurer le mercure élémentaire gazeux trace dans l'air du névé, et cela jusqu'à des profondeurs de 80 mètres, ouvre la voie à d'autres études sur des sites polaires différents. Enfin, c'est aussi ouvrir la voie des analyses de Hg° piégé dans l'air de la glace. Aujourd'hui il n'existe pas d'outil analytique suffisamment puissant pour cette mesure, mais l'étude réalisée sur le névé dans le cadre de cette thèse montre qu'il existe un signal interprétable dans la glace, qui pourrait potentiellement nous renseigner sur le contenu atmosphérique en mercure sur les dernières centaines de milliers d'années.

1.2. Contexte de la thèse

Ma thèse est une formation doctorale de l'Université Joseph Fourier de Grenoble. Elle a été réalisée au sein du Laboratoire de Glaciologie et Géophysique de l'Environnement (LGGE), une Unité Mixte de Recherche sous la double tutelle du Centre National de la Recherche Scientifique et de l'Université Joseph Fourier.
Le LGGE a bâti sa renommée scientifique sur l'étude du climat et de la composition de l'atmosphère passée à partir des archives glaciaires arctique et antarctique. Ses domaines de recherche se sont ensuite élargis, et ce laboratoire possède désormais des savoir-faire

variés et très compétitifs sur les échanges chimiques à l'interface air/neige, la mécanique de la glace, l'utilisation de données satellites. Les recherches menées allient souvent des développements technologiques et analytiques à une approche de modélisation numérique. Enfin, l'expérience du LGGE s'étend également aux zones montagneuses non polaires : étude des glaciers alpins et andins, pollution des vallées alpines. Ces études contribuent à la compréhension d'importants problèmes scientifiques qui sont souvent des enjeux de société tels que l'effet de serre, la variabilité du climat et de l'environnement, le bilan de masse de la cryosphère, la pollution à l'échelle globale et régionale ou encore les risques glaciaires.

Place de la thèse au sein du LGGE :

Quatre thèmes structurent les activités de recherche au sein du LGGE. Mon doctorat s'est intégré au thème Chimie et au thème Paléo-environnement. Le mercure est une des thématiques du thème Chimie depuis maintenant huit ans, qui réunit aujourd'hui deux permanents, quatre thésards, et de nombreux stagiaires. Cette équipe travaille à la compréhension des mécanismes chimiques et biologiques responsables de la contamination des écosystèmes polaires en mercure. Certains travaux sont aussi menés en région alpine. Les nombreuses études menées par l'équipe « mercure » se tournent donc vers le présent.

Le thème Paléo-environnement s'intéresse entre autres à la reconstruction de la composition de l'atmosphère dans le passé, en s'appuyant sur l'analyse d'archives glaciaires (obtenues par forages profonds en Antarctique et au Groenland), le développement de nouveaux traceurs ou sur des efforts de modélisation.

Répondre à la problématique scientifique posée par mon sujet de thèse m'a amené à travailler dans le présent, pour comprendre les processus chimiques impliquant le mercure en surface du névé à Summit, et également dans le passé, pour reconstruire les évolutions passées atmosphériques en mercure gazeux sur les dernières décennies à partir de l'air piégé dans le névé profond.

Place de la thèse dans un contexte de concurrence internationale :

Utiliser les archives glaciaires pour reconstruire l'histoire passée du mercure gazeux atmosphérique (comme cela a été fait pour les gaz à effet de serre) est une approche originale qu'aucune équipe de recherche n'a jamais proposée. S'il n'y a pas de concurrence directe, c'est cependant une approche qui intéresse d'autres groupes (américains notamment), et le LGGE se doit de conserver son avance sur cette thématique.

Moyens mis a disposition :

Les moyens humains et matériels dont j'ai bénéficié pendant ma thèse sont venus du LGGE, mais également d'instituts étrangers dans le cadre de collaborations.

Au sein du LGGE, mon doctorat, fortement pluridisciplinaire, a bénéficié des compétences scientifiques de différents chercheurs se rattachant principalement aux thématiques Chimie atmosphérique et Paléo-environnement. Mon directeur de thèse a été particulièrement disponible pour des discussions scientifiques ou un soutien organisationnel. Les services techniques du laboratoire ont également été d'une grande aide dans la préparation des dispositifs expérimentaux de terrain. Enfin, deux étudiants de Master 2 Recherche (UJF) ont réalisé leurs stages dans le cadre de mes travaux de recherche.

J'ai eu à disposition au LGGE deux espaces de travail, une salle blanche de classe 1000 consacrée uniquement aux travaux de l'équipe « métaux », et un local destiné à devenir prochainement un laboratoire. Deux analyseurs de mercure gazeux élémentaire Tekran 2537A ont été acquis par l'équipe mercure alors que je débutais mon doctorat : ces instruments, coûteux, ont été à la base de mes campagnes de mesure arctiques.

Les collaborations avec nos partenaires allemands, italiens et américains ont également apporté un soutien matériel sans lequel aucunes mesures n'auraient pu être réalisées. A l'université de Venise, j'ai eu à disposition un ICP-SFMS, spectromètre de masse, pendant cinq jours pour l'analyse d'échantillons de neige collectés au Groenland. Le GKSS de Hambourg m'a prêté divers petits matériels pour ma campagne de terrain à Summit en juin 2006. Enfin, lors du pompage du névé, toute la logistique de prélèvement d'air a été américaine. Le forage a été réalisé par le groupe privé ICDS, payé pour cette opération par les crédits du programme NSF *OPP-0520445* de Mary Albert (CRREL). J'ai également profité à Summit aussi bien en juillet 2005 qu'en juin 2006 de la logistique fournie par VECOPolar, qui gère le transport jusqu'à la base, la nourriture, le bon fonctionnement de la station.

Appartenance de l'équipe à des réseaux de collaboration :

J'ai profité dès le début de ma thèse du réseau de collaborations scientifiques déjà existant autour de la recherche sur le mercure entre le LGGE et ses partenaires allemand (GKSS, Hambourg), Norvégien (NILU, Oslo), Italien (Université de Venise) et Canadien (Environment Canada, Toronto). J'ai ainsi pu analyser des échantillons par spectrométrie de masse à Venise, ou encore utiliser du matériel scientifique allemand.

Mais pendant mon doctorat, j'ai également développé et confirmé avec mon directeur de thèse de nouvelles collaborations, principalement avec des équipes américaines. Ces collaborations ont été logistiques pour l'organisation des missions à Summit, et également scientifiques puisqu'elles ont abouti à l'écriture de publications communes. Elles ont également été concrétisées par un programme d'échange franco-américain PICS. Citons ici les interactions avec les équipes de Mary Albert (CREEL, NH), Mark Battle (Bowdoin College, ME), Daniel Obrist (Reno, NV).

1.3. Contexte personnel

Un milieu familial scientifique m'a depuis toujours éveillé et rendu curieux, et après le BAC passé à Paris, je me suis naturellement tourné vers des études de physique, d'abord théoriques. Des 18 ans, ces études m'ont mené à Grenoble, où j'ai finalement intégré une école d'ingénieur très fortement tournée vers la Recherche, l'Ecole Nationale Supérieure de Physique de Grenoble (ENSPG, INPG). J'ai alors envisagé la possibilité de faire une thèse, et j'ai réalisé un double cursus en 3ème année d'école en suivant en même temps un Master2R à l'UJF sur les Grand Instruments (ILL, ESRF…) et sur les sciences des matériaux. Lors de mon stage de M2R, j'ai fait le choix de me réorienter vers les sciences de la Terre alors que mon cursus de physique fondamentale me destinait plus aux nanotechnologies. En effet, pour mieux accorder mes centres d'intérêt et convictions avec mon devenir professionnel, je désirais d'une part travailler sur une thématique environnementale, et d'autre part participer à des études sur le terrain et en laboratoire.

Réalisant mon stage au Laboratoire de Glaciologie et Géophysique de l'Environnement sur l'étude des enregistrements sédimentaires, j'ai rencontré C. Ferrari qui m'a proposé de m'engager sur un doctorat au sein de son équipe « mercure ». Le temps du stage a permis de faire connaissance avec les chercheurs engagés sur cette thématique et de les apprécier. C'est donc une opportunité que j'ai saisie, rien ne me destinant plus particulièrement à l'étude du mercure, mais le contexte entourant ce projet répondait à l'ensemble de mes attentes.

En me proposant d'étudier le mercure gazeux dans l'air du névé, C. Ferrari m'offrait un sujet débordant largement sur une thématique voisine de la sienne (paléo-environnement – névé polaire). De plus, les financements indispensables aux opérations de terrain n'étaient pas encore assurés. Nous avons donc véritablement travaillé ensemble pour construire et donner corps au projet en développant des collaborations et en recherchant des financements. Enfin, j'ai dû m'investir lors du travail d'interprétation de mes données afin de faire le lien entre les chercheurs spécialistes du mercure dans l'environnement, et ceux travaillant sur le névé polaire.

2. Déroulement, gestion et coût de mon projet

2.1. Préparation et cadrage du projet

Facteurs de risques et de succès :

En voulant reconstruire les concentrations passées en mercure gazeux atmosphérique, mon projet de thèse proposait une recherche complètement inédite. Une telle nouveauté s'accompagne fortement de nombreux facteurs de risque puisque l'inconnu est important.

Les premiers facteurs de risque sont analytiques : sera-t-on capable de développer une méthode assez performante pour mesurer le mercure gazeux de la surface jusqu'à 80 mètres de profondeur dans le névé de Summit ? Viennent ensuite les risques liés à l'analyse des résultats : les données collectées seront-elles utilisables ? N'y aura-t-il pas de processus parasites qui viendront « brouiller » le signal enregistré dans le névé et rendre son interprétation impossible ? On sait en effet que l'air du névé est une archive solide pour certains gaz, mais inutilisables pour d'autres (par exemple certains composés halogénés au Groenland). Enfin, les risques financiers n'étaient pas négligeables en début de thèse, puisque tout le projet reposait sur l'interprétation de données à collecter sur le terrain, et qu'aucun financement n'était encore définitivement acquis pour la réalisation des campagnes de terrain nécessaires.

Les facteurs de risque étaient donc nombreux en début de thèse, mais c'est sûrement au LGGE que ce projet pouvait le plus facilement être envisagé. En effet, il n'existe pas à ma connaissance d'autre laboratoire qui réunisse les compétences aussi bien en chimie du mercure qu'en névé polaire : cette spécificité grenobloise a été un fort facteur de succès du projet.

Conscient de ces risques, j'ai initié en parallèle à la préparation de mes mesures au Groenland des travaux liés au mercure dans le manteau neigeux alpin. En cas d'échec sur mon projet « polaire », j'aurais alors pu me reporter sur un projet « alpin ». Ces travaux initiés sur le site du Col de Porte, près de Grenoble, ont d'ailleurs donné lieu à une publication premier auteur dans Journal of Geophysical Research.

Choix des partenaires nationaux ou internationaux :

Les partenaires nationaux se sont trouvés tout naturellement au sein du laboratoire. Les partenaires internationaux ont souvent été rencontrés lors de conférences internationales. Citons ainsi la collaboration entre C. Ferrari et M. Albert initiée lors d'une réunion du groupe OASIS à Rome en 2005.

Financements sollicités dans le cadre de mon doctorat :

Les frais de terrain de la campagne à Summit en juillet 2005 ont été pris en charge par le programme Logistique Arctique de la NSF, suite à de nombreux contacts et une présentation détaillée du projet (*Arctic Research Support and Logistics Program* – OPP, NSF). Mary Albert, en intégrant les mesures mercure à son projet OPP 0520445 (NSF), a accepté de financer une partie des coûts de terrain de la seconde mission au Groenland de juin 2006. Là aussi, il a fallu défendre mon projet, et je me suis rendu seul au CRREL, à Hanover (NH, USA) pour le présenter sous forme d'un séminaire et de discussions en 2005. Enfin, dans le cadre de ma thèse, j'ai rédigé avec mon directeur une demande de financement PICS : ce

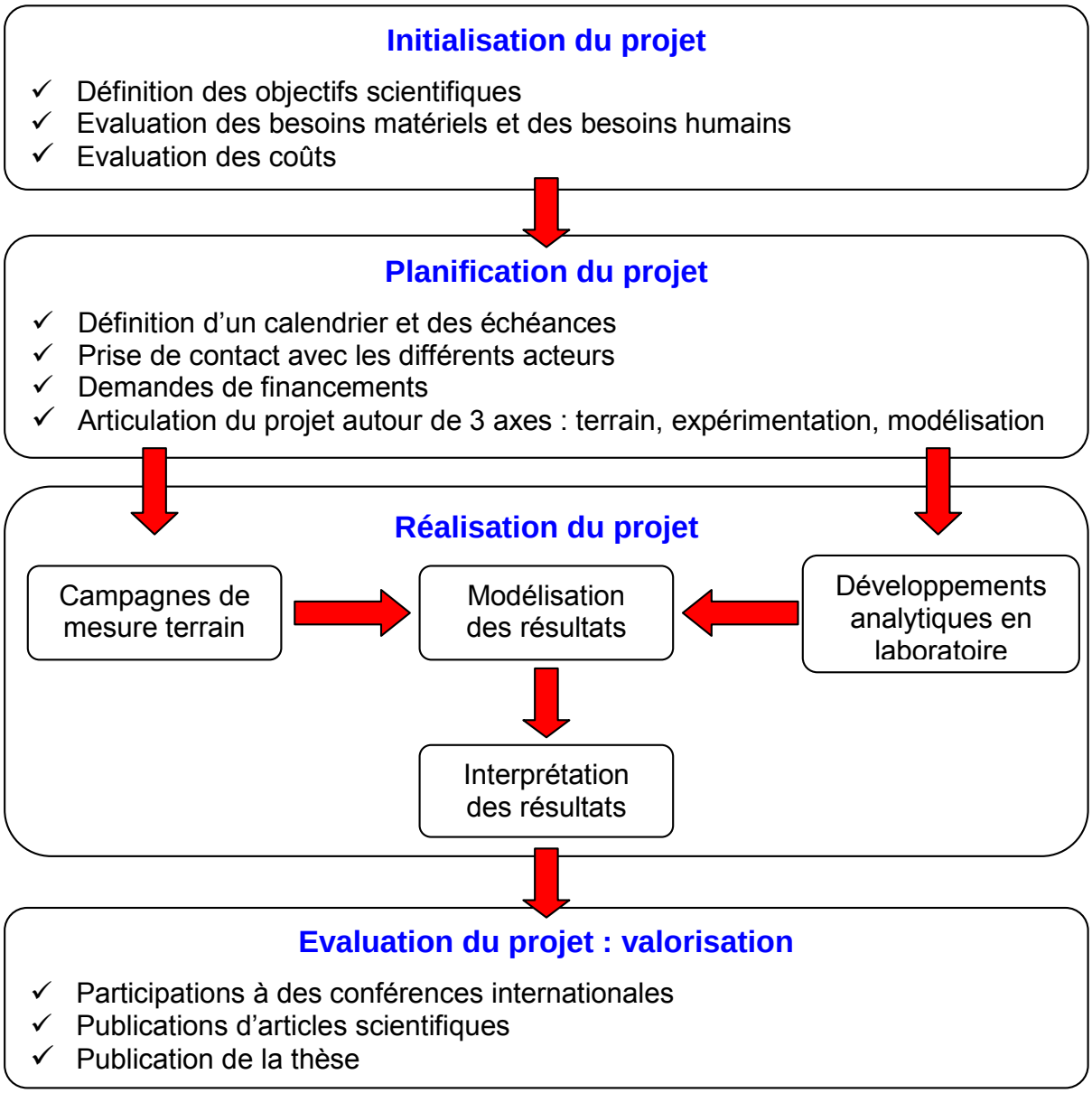
programme d'échange franco-américain a été financé, ce qui a permis entre autre d'assurer certains frais liés aux déplacements entre France et Etats-Unis. J'ai également rédigé en partie la demande BQR qui a permis l'achat de matériel pour initier les travaux de laboratoire sur l'extraction du mercure gazeux des échantillons de glace.

Aspects contractuels :

Mon travail de thèse n'a été sujet à aucune close de confidentialité

2.2. Conduite du projet

Déroulement du projet :



Gestion des relations :

J'ai entretenu dès le début de mon doctorat de bonnes relations avec mes différents interlocuteurs au sein du laboratoire, et notamment avec mon directeur de thèse. Deux permanents recrutés en 2006 au LGGE sur les thématiques « mercure » et « névé » sont venus également en soutien de mon projet. J'ai eu à faire le lien autour de mon projet, pluridisciplinaire, entre ces différents interlocuteurs spécialistes de sujets variés.

Les relations extérieures au laboratoire ont été naturellement plus complexes à gérer, du fait de la distance et de la langue. La gestion des relations avec nos partenaires scientifiques américains est d'abord passée par une phase de mise en confiance réciproque. Les rencontres sont rares, et il est nécessaire d'écrire beaucoup de courriels. Ces rencontres sont cependant indispensables pour initier les collaborations et relancer la dynamique du processus de travail commun. Citons ainsi quelques événements qui ont marqué l'avancement de mon projet :

- Rencontre en février 2005 de C. Ferrari (directeur de thèse) et Mary Albert lors d'un meeting a Rome (OASIS).
- Je visite Mary Albert a Hanover (CRREL, NH, USA) début juillet 2005.
- Campagne de terrain en juin 2006 avec Mark Battle
- AGU : conférence à San Francisco, rencontre des partenaires américains associés aux prélèvements réalisés à Summit en juin 2006.
- Avril 2007 : je rencontre à nouveau à Paris Mark Battle, discussion scientifique sur mes données.

Mes relations avec les étudiants de M2R participant à mon projet ont été excellentes et très enrichissantes, entre formation et échange permanent d'idées.

Enfin, la thèse amène à gérer des relations non scientifiques. Pour la réalisation des dispositifs analytiques de terrain et de laboratoire nécessaires à mon projet, j'ai travaillé avec de nombreux fournisseurs, les recevant au laboratoire pour discuter de mes besoins, les sollicitant pour des devis ou des commandes.

Problèmes rencontrés :

Le premier problème auquel j'ai été confronté avec mon directeur de thèse a été de trouver les financements nécessaires aux opérations de terrain. Nous avons rédigé différentes demandes, notamment une auprès de l'IPEV, l'institut Polaire français, qui n'a pas été financée. D'autres demandes ont été acceptées (demande PICS et soutien du programme *Logistique Arctique* de la NSF notamment). Nous avons également trouvé des solutions à travers des collaborations logistiques.

Sur le terrain, les problèmes techniques sont inévitables. Je peux citer notamment la panne d'un analyseur de mercure gazeux Tekran 2537A observée au laboratoire, en France, une

semaine avant sont départ prévu pour Summit en mai 2006. Cet instrument étant indispensable à ma campagne de mesure, il m'a fallu l'envoyer en urgence en Belgique pour réparation, et organiser ensuite un acheminement direct de la Belgique vers le Groenland. J'ai du solliciter très fortement l'entreprise belge pour avoir une maintenance dans les plus brefs délais. Egalement, lors de ma campagne à Summit en juin 2006, un de mes ordinateurs portable d'acquisition est tombé définitivement en panne : j'ai du optimiser mes mesures en faisant des choix rapides quant aux données les plus essentielles à conserver.
Les problèmes logistiques sont également indissociables des opérations de terrain. Lors de ma première campagne à Summit, mon matériel a transité par les Etats-Unis, car son transport était assuré par la NSF (*National Science Foundation*). Ce transport était réalisé par des avions militaires à partir de l'aéroport de Scotia (NY, USA). Des procédures douanières lourdes ont retardé la livraison sur site de mon équipement scientifique de quatre jours (ce qui n'est pas négligeable quand on dispose de seulement deux semaines effectives de mesure), et de un mois lors du trajet retour vers la France. J'ai du faire le lien entre les services douaniers de Scotia et l'organisme logistique Ulisse en charge du transport de mon cargo.
Enfin, j'ai du gérer une communication complexe et lourde pendant mon doctorat autour de l'interprétation de mes résultats. En effet, j'ai dû solliciter de nombreux acteurs, notamment américains, avec qui les échanges se sont fait presque exclusivement par courriels.

2.3. Evaluation et prise en charge du coût du projet

L'évaluation des coûts du projet prend en compte les ressources humaines, l'infrastructure, les frais de conférence, les coûts des missions sur le terrain et des travaux de laboratoire, la valorisation du travail. Toutes ces évaluations sont réalisées sur la durée de la thèse, c'est-à-dire 36 mois. Les coûts de l'infrastructure du LGGE/CNRS comprennent les coûts de fonctionnement (électricité, eau, location des chambres froides de stockage…) et les services communs (véhicules, bibliothèques, photocopies…) et est ramené à chaque personne donc divisé par 95.

Les détails de ces différents coûts sont explicités dans les tableaux de la page suivante.

Coûts	Définition	Temps	Coût moyen (an, mois)	Total
Ressources Humaines	**Personnel**	**Temps mois[1]**	**Coût mensuel environné[2]**	**Coût total**
	Doctorant	36	2203	**79 308 €**
	Directeur de thèse (PR[3])	5 (4 jours/mois sur 36 mois)	4000	**20 000 €**
	Collaborateur (MCF[4])	0,4 (1 jour/mois sur 12 mois)	3000	**1200 €**
	Service technique	0,4 (1 jour/2 mois sur 24 mois)	2500	**1000 €**
	Stagiaire Master 2R	2	300	**600 €**
	Total			**102 108 €**

Infrastructure	**Moyens**	**Coût moyen pour un an (Référence : 2005)**	**Coût moyen par personne/an**	**Coût total**
	Infrastructure et services communs	431069	4536	**13 609 €**
Conférences				**3180 €**
Campagnes de mesure terrain Summit	**Dates**	**Transport**	**Frais de terrain**	**Frais de Cargo**	**Coût total**
	juil-05	1400	2000	2500	**5900 €**
	juin-06	1750	2510	3500	**7760 €**
					13 660 €
Coûts techniques	**Mesures**				**Coût total**
	HgT, ICPMS (Université de Venise)				**2500 €**
	Hg°, air du névé (amortissement des instruments français et américains compris)				**12 000 €**
	Hg°, air interstitiel (amortissement des instruments compris)				**1500 €**
	Hg°, glace				**9000 €**
					25 000 €
Valorisation	Articles				**1500 €**
	Publication de la thèse				**500 €**
	Posters				**100 €**
	Jury				**2500 €**
					4600 €
Divers	*Bureautique, ERCA, sessions de travail à Paris et Reno (NV, USA)…*				**1000 €**
TOTAL					**42 840 €**

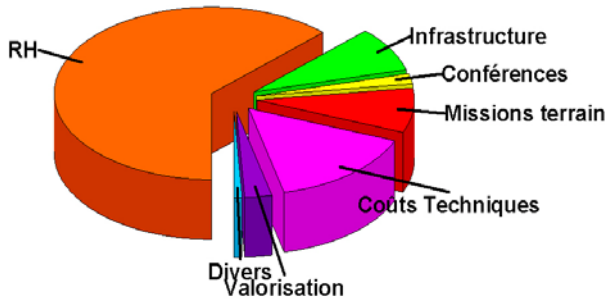
[1] Temps moyen estimé consacré à la thèse (discussions scientifiques, corrections d'articles ou autres)
[2] Coût mensuel environné : coût prenant en compte tout l'environnement administratif permettant à un chercheur/technicien/doctorant de travailler (comprend le salaire, les charges patronales et le coût administratif)
[3] PR2 : Professeur d'université deuxième classe
[4] MCF :Maitre de conférence deuxième classe

Ces dépenses ont été assurées par différents financements :

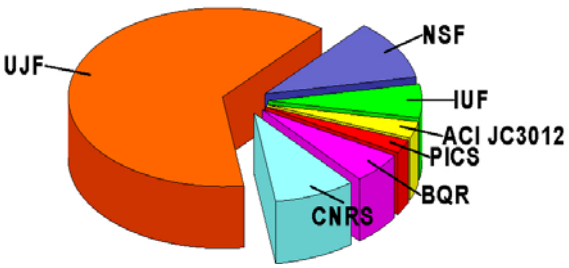
- ✓ Financements CNRS et UJF
- ✓ Dotation IUF de Christophe Ferrari
- ✓ Financements NSF: Arctic Research Support and Logistics Program; projet OPP 0520445 (coordonné par Mary Albert)
- ✓ Contrat ACI Jeune Chercheur 3012 de Christophe Ferrari
- ✓ Financement PICS franco-américain
- ✓ Financement BQR - UJF

Le tableau suivant présente la ventilation des coûts :

	CNRS	UJF	IUF	NSF	PICS	ACI JC3012	BQR	Totaux
Coût RH	1600	100 508						102 108
Coût infrastructure	10 207	2722						1 3609
Coûts conférences			1480		1700			3180
Coûts Mission	2000		2560	7600	1500			13 660
Coûts Techniques			1000	10 000		5000	9000	25 000
Valorisation			4600					4600
Coûts divers			200		700	100		1000
Totaux	13 807	103 230	9840	17600	3900	5100	9000	163 157
%	**8%**	**63%**	**6%**	**11%**	**2%**	**3%**	**6%**	**100%**



Répartition des coûts



Ventilation des coûts

3. Compétences, savoir-faire, qualités professionnelles et personnelles

3.1. Domaines d'expertise

Expertise technique :

J'ai eu l'opportunité de me familiariser avec un grand nombre d'instruments de mesure pendant mon doctorat (Tekran 2537A, Tekran 2500, AMA Altec, spectromètres de masse Agilent Technologies et Thermo Finnigan MAT…). J'ai également appris les bases de la programmation en Fortan.

Expertise scientifique :

En trois années de doctorat, j'ai acquis de solide culture scientifique sur le cycle géochimique du mercure et le névé polaire. Je me suis également familiarisé aux questions liées aux changements climatiques, j'ai d'ailleurs donné deux années de suite un cours de quatre heures sur cette problématique aux étudiants ingénieurs 2eme année PHRISE-ISTG.

Expertise sociologique:

J'ai évolué pendant trois ans au sein du LGGE, me familiarisant à différentes questions environnementales liées au changement climatique ou aux pollutions d'origine anthropique. J'ai ensuite participé à des opérations de vulgarisation où j'ai pu communiquer avec le grand public autour de ces problématiques (Fête de la science, Salon Naturissima, Festival Remue-Méninge, accueil de classe au laboratoire…).

3.2. Compétences acquises

Compétences techniques générales:

J'ai appris pendant mon doctorat à utiliser un ensemble de logiciels de base de bureautique. J'ai également découvert la programmation en langage FORTRAN. Je suis désormais familier à travailler aussi bien en chambre sans poussières qu'en chambre froide. J'ai appris à manipuler en laboratoire de chimie.

Communication :

J'ai développé des capacités de communication aussi bien en anglais qu'en français, en participant à des conférences internationales (AGU, San Francisco ; ICHMET, Madison) ou nationales (CNRFA, Paris). J'y ai présenté mes résultats sous forme de présentations orales et posters. J'ai aussi eu l'opportunité de donner des séminaires dans des laboratoires étrangers (CRREL, Polarstern…). J'ai rédigé trois articles scientifiques en anglais qui ont été publiés (ou en cours en publication) dans des revues internationales à comité de relecture, et participé à l'écriture de plusieurs autres. J'ai appris à travailler en équipe, et à négocier avec des partenaires français ou étrangers autour des questions organisationnelles ou budgétaires de mon projet.

Gestion de projet :

Mon projet n'était en début de doctorat qu'un texte, tout était à construire. Apres trois ans, je suis capable de valoriser des résultats qui répondent aux objectifs que nous nous étions fixés. J'ai géré intégralement ce projet avec le soutien de mon directeur de thèse : recherche de financements et de collaborations, négociations avec les partenaires étrangers,

organisation de la logistique complexe de terrain, analyse des résultats nécessitant d'acquérir un ensemble de compétences scientifiques nouvelles, valorisation par des conférences et des publications…

J'ai également monté un nouveau dispositif expérimental de laboratoire pour l'extraction du mercure gazeux piégé dans les bulles de la glace. Je me suis inspiré des procédés existants pour le méthane, mais en l'adaptant très largement au mercure élémentaire gazeux. Concrètement, il a fallu concevoir le système, se familiariser avec des techniques qui m'étaient jusqu'alors inconnues (travail au vide par exemple), contacter des fournisseurs, comparer des devis et choisir le matériel le plus adapté, réaliser des commandes, et enfin associer les éléments au laboratoire. Le temps manquant, je n'ai pu obtenir de résultats pendant ma thèse, mais ce travail sera repris par un thésard dès la fin de mon propre doctorat.

Méthode de travail :

Le doctorat m'a appris à m'organiser, à gérer mon temps, afin de conduire en parallèle et efficacement différents volets de mon projet. J'ai ainsi travaillé en même temps sur le développement d'une nouvelle expérimentation en laboratoire et l'adaptation de modèle Fortran. De plus, à mes activités centrées sur le Groenland, j'ai ajouté un soutien aux autres axes de recherche de l'équipe « mercure » du LGGE, des enseignements, des interactions avec l'ASCOPARG (l'association de qualité de l'air de la région grenobloise), des opérations de vulgarisation auprès du grand public…

J'ai également appris à travailler au sein d'une équipe composée de chercheurs et d'étudiants aux profils variés. J'ai eu à encadrer deux stagiaires M2R.

Logistique :

Durant ma thèse, j'ai participé à cinq campagnes de terrain en Arctique, et j'ai géré l'organisation complète de trois d'entre elles en tant que chef de mission, à Summit (Groenland) et à Ny Alesund (Svalbard). J'ai ainsi appris à diriger des opérations logistiques en milieu polaire, respecter des délais, organiser des colisages, gérer des documents de douanes, tout cela en interaction avec des transporteurs privés et l'Institut Polaire (IPEV).

Réseau personnel :

Pendant les trois années de mon doctorat, j'ai pu construire un réseau solide de relations, d'abord appuyé par mon directeur de thèse, puis grâce aux rencontres et discussions lors des conférences. Ce réseau, international, est essentiel car le travail de recherche avance souvent par de nouvelles collaborations. Enfin, ce réseau joue un rôle important dans

l'orientation professionnelle après la thèse, au moment de trouver un employeur pour un contrat post-doctoral.

Qualités personnelles :

Mon doctorat a confirmé ma capacité à m'adapter rapidement à une nouvelle thématique : en effet, je connaissais peu des sciences de la Terre en début de thèse : mes connaissances en chimie atmosphérique ou en glaciologie étaient très limitées. Travailler sur un sujet pluridisciplinaire, au sein d'une équipe regroupant physiciens, chimistes et biologistes, a également contribué à développer mon adaptabilité.

La mise au point de nombreux systèmes expérimentaux a confirmé mon sens pratique et mon goût pour le travail manuel. Le travail de terrain m'a appris à être réactif face à un problème, lorsque le temps est compté et chaque instant doit être « valorisé ». Il faut savoir trouver au plus vite des solutions à des problèmes très variés, dans un environnement où l'on ne dispose généralement pas de toutes les facilités. Il faut donc être créatif et avoir de l'imagination.

Enfin, mes expériences d'enseignements, d'encadrement de stagiaires, mes participations à différentes opérations de vulgarisation (Salon Naturissima en 2005, accueil de classe au laboratoire, festival Remue Méninge…), la gestion d'une équipe pendant deux mois sur le terrain au Svalbard, ont confirmé mes capacités à animer et encadrer.

3.3. Transférabilité de mes compétences

J'ai développé pendant mon doctorat les compétences nécessaires pour travailler dans un organisme de recherche, en tant que chargé de recherche ou encore ingénieur de recherche. Ces compétences sont également transférables vers d'autres métiers du privé, comme ingénieur R&D, chargé de mission ou chef de projet.

Compétences acquises	*Compétences transférables à*
Rechercher et Analyser la documentation relative au sujet étudié. Concevoir les thèmes et les méthodes d'expérimentation. Interpréter les résultats des expériences (analyses, essais, tests). Rechercher une explication théorique des faits expérimentaux. Rédiger des publications sur l'étude (mémoires, articles scientifiques...). Participer à des colloques, des conférences ou des séminaires Maîtriser l'anglais.	**Chargé de Recherche**
Proposer des axes de recherche. Mener à terme des recherches appliquées. Etablir les cahiers des charges. Coordonner et gérer globalement un projet d'étude. Animer et Diriger une équipe.	**Ingénieur de recherche-développement**
Analyse et synthèse de données, de techniques et d'informations bibliographiques. Travail en coordination et concertation avec une équipe interne et des équipes externes. Rédaction et synthèse de rapports, articles, posters pour présenter les résultats dans un cadre scientifique ou non. Adaptation de la diffusion des savoirs à la diversité du public	**Chargé de mission**
Formuler des propositions, inventer des scénarios, préconiser des choix. Rigueur et méthodologie. Constitution d'un réseau de personnes ressources. Autonomie.	**Chef de projet**

4. Résultats, impact de la thèse

Impact de ma thèse pour la communauté scientifique :

J'ai montré que le névé polaire pouvait être utilisé pour la reconstruction du passé atmosphérique de Hg°. Cela ouvre la voie à de nombreuses mesures sur d'autres sites arctiques et antarctiques.

J'ai initié des travaux sur l'extraction du mercure gazeux piégé dans la glace profonde des pôles : ces travaux, repris par un nouveau thésard au LGGE, promettent des résultats extrêmement riches.

Impacts pour le laboratoire :

J'ai lancé un nouvel axe de recherche, non proposé et développé aujourd'hui dans d'autres laboratoires au niveau mondial. Ceci donne une avance scientifique au LGGE sur cette problématique.

J'ai mis en place de nouvelles collaborations avec des partenaires internationaux (américains).

J'ai renforcé certaines collaborations internes entre équipes du laboratoire.

J'ai publié au nom du laboratoire dans des revues de rang A.

Impacts personnels :

Mon doctorat m'a appris à travailler au sein d'une équipe multidisciplinaire et à gérer des conflits. J'ai développé mon autonomie, ma prise d'initiative personnelle, mon adaptabilité et ma réactivité : j'ai appris à gérer les stress liés aux échéances diverses. Je sais désormais établir des liens/collaborations avec des partenaires internationaux, mes compétences linguistiques se sont très largement améliorées. Enfin, j'ai renforcé mes capacités d'encadrement. Mes compétences organisationnelles en logistique et mes expériences en milieu polaire m'ont rendu complètement opérationnel sur le terrain.

Quel axe d'orientation professionnel ?

Si j'envisage parfaitement de revenir vers des métiers différents et variés, mon projet immédiat est de poursuivre dans la recherche publique, par exemple comme Chargé de Recherche au CNRS. Ma motivation est forte, et je commence à disposer du réseau nécessaire pour entreprendre cette activité, grâce aux nombreux contacts développés pendant mon doctorat. Mon projet à court terme est donc d'enrichir mon expérience à travers des contrats post-doctoraux à l'étranger. J'ai d'ailleurs obtenu une bourse Lavoisier pour travailler sur le développement d'une instrumentation laser pour la mesure du mercure élémentaire gazeux au *Desert Research Institute* (Reno, NV, USA).

Mes trois années de thèse resteront une expérience unique tant au niveau professionnel que sur des aspects plus personnels. Mon doctorat a été avant tout une aventure humaine qui m'a apporté bien plus que de nouveaux résultats sur le cycle du mercure. J'en garderai un goût fort pour une recherche qui se risque, se construit et se partage au sein d'une équipe.