



HAL
open science

Etude paléoenvironnementale du cycle du mercure à travers sa composante élémentaire gazeuse Hg⁰: De la réactivité de surface à la reconstruction des atmosphères passées grâce aux archives glaciaires

Julien Courteaud

► To cite this version:

Julien Courteaud. Etude paléoenvironnementale du cycle du mercure à travers sa composante élémentaire gazeuse Hg⁰: De la réactivité de surface à la reconstruction des atmosphères passées grâce aux archives glaciaires. Océan, Atmosphère. Université Joseph-Fourier - Grenoble I, 2010. Français. NNT: . tel-00625186

HAL Id: tel-00625186

<https://theses.hal.science/tel-00625186v1>

Submitted on 21 Sep 2011

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

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

THÈSE

Pour obtenir le grade de

DOCTEUR DE L'UNIVERSITÉ DE GRENOBLE

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

Arrêté ministériel : 7 août 2006

Présentée par

Julien COURTEAUD

Thèse dirigée par **Christophe Ferrari**
et codirigée par **Aurélien Dommergue**

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

Etude paléoenvironnementale du cycle du mercure à travers sa composante élémentaire gazeuse

Hg^0 :

De la réactivité de surface à la reconstruction des atmosphères passées grâce aux archives glaciaires

Thèse soutenue publiquement le **10 décembre 2010**,
devant le jury composé de :

Mme Catherine CHAUVEL

Directeur de recherche, LGCA Grenoble, Présidente

M. Franz SLEMR

Directeur de recherche, MPI Mainz, Rapporteur

M. Rémi LOSNO

Professeur d'Université, LISA Paris 7, Rapporteur

Mme Amaelle LANDAIS

Chargée de recherche, LSCE CNRS-CEA Saclay, Examineur

M. Christophe FERRARI

Professeur d'Université, LGGE Grenoble, Directeur de thèse

M. Aurélien DOMMERGUE

Maître de conférences, LGGE Grenoble, Co-Directeur de thèse



De monde meilleur on ne parle plus, tout juste sauver celui-là...

Jean-Louis Aubert *Temps à nouveau, album H*

Sommaire

Glossaire	9
------------------	----------

Introduction	11
---------------------	-----------

1 Le cycle du mercure	15
1.1 Quelques Généralités	16
1.1.1 Une petite introduction historique.. . . .	16
1.1.2 Propriétés physico-chimiques du mercure	17
1.1.3 Toxicité et méthylmercure	18
1.2 Le cycle du mercure dans l'environnement	19
1.2.1 Le cycle du mercure dans le réservoir atmosphérique .	19
1.2.2 Le cycle du mercure dans les milieux aqueux, les sols et les sédiments	22
1.2.2.1 Le cycle du mercure dans les océans	22
1.2.2.2 Le cycle du mercure dans les lacs et rivières .	23
1.2.2.3 Le cycle du mercure dans les sols	23
1.2.2.4 Le rôle de la biomasse	24
1.2.2.5 Bilan de ces échanges	24
1.3 Sources naturelles, anthropiques et transport	25
1.3.1 Des sources naturelles de mercure	25
1.3.2 Et des perturbations anthropiques	26
1.3.2.1 Evolution des émissions anthropiques	27
1.3.2.2 Etat des lieux aujourd'hui : impact global et répartition géographique des sources	29
1.3.3 Les phénomènes de transports et de dépôts de mercure	31
1.4 Le cas particulier des régions polaires	33
1.4.1 La toxicité du mercure en Arctique	33
1.4.2 Les déplétions atmosphériques de mercure (AMDE) . .	34
1.4.2.1 Mise en évidence	34
1.4.2.2 Interprétation et explication de ces événements	36
1.5 Le rôle des manteaux neigeux	41
1.5.1 Des échanges à l'interface neige-atmosphère	41
1.5.2 Rôle des caractéristiques physiques du manteau neigeux	43
1.5.3 Réactivité dans la neige : production et destruction de mercure élémentaire gazeux	43

1.5.3.1	Production de Hg^0 dans le manteau neigeux .	43
1.5.3.2	Destruction de Hg^0 dans le manteau neigeux	44
1.5.3.3	Equilibre entre oxydation et réduction dans le manteau neigeux	45
1.5.3.4	Réactivité du mercure dans le manteau neigeux et flux à l'interface air-neige	48
1.5.3.5	Le cas des calottes antarctiques et groenlandaises	48
1.5.3.6	Bilan et perspectives	50
1.6	Le mercure en Antarctique	51
1.6.1	Le mercure et sa réactivité en Antarctique	51
1.6.1.1	Le mercure atmosphérique en Antarctique . .	51
1.6.1.2	La réactivité du mercure en région côtière antarctique	52
1.6.1.3	La réactivité du mercure sur le plateau antarctique	53
1.6.2	Le site de Dome C	56
1.6.3	Phénomènes physiques atmosphériques	57
1.6.3.1	Le vortex polaire et son influence sur les arrivées de masses d'air	57
1.6.3.2	L'influence de la couche limite atmosphérique	58
1.7	Etude paléoenvironnementale	63
1.7.1	Evolution du cycle du mercure : état de l'art	63
1.7.1.1	La réponse de l'atmosphère aux variations d'émissions	63
1.7.1.2	L'utilisation d'archives environnementales pour étudier le cycle du mercure	65
1.7.2	Le névé et la glace comme archive environnementale . .	71
1.7.2.1	Névé et glace polaire	71
1.7.2.2	Utilisation de l'air du névé pour l'étude du cycle du mercure	73
2	Matériels et Méthodes	79
2.1	Caractérisation de la réactivité de surface	81
2.1.1	Mesure de Hg^0 dans l'atmosphère : utilisation de l'analyseur Tekran 2537A	81
2.1.1.1	Principe de fonctionnement et de prélèvement	81
2.1.1.2	Calibrations de l'instrument	82
2.1.2	Caractérisation du manteau neigeux de surface	82
2.1.2.1	Mesure de Hg^0 dans l'air interstitiel de la neige	83
2.1.2.2	Mesure des espèces mercurielles dans la matrice neige	85
2.1.3	Modélisation des variations de hauteur de couche limite : modèle MAR	86
2.1.3.1	Principe de fonctionnement du modèle MAR .	87

2.1.3.2	Modélisation des concentrations atmosphériques en Hg^0	88
2.2	Caractérisation du névé	91
2.2.1	Obtention du profil de Hg^0 dans l'air du névé	91
2.2.1.1	Extraction de l'air du névé	91
2.2.1.2	Analyse de l'air extrait du névé	97
2.2.2	Modélisation de la diffusion des gaz dans le névé	99
2.2.2.1	Le transport des gaz dans le névé	100
2.2.2.2	Les équations de conservation	102
2.2.2.3	Paramétrisation du modèle direct de diffusion	104
2.2.2.4	Détermination du profil de diffusion	106
2.2.3	Reconstruction atmosphérique	109
2.2.3.1	Fonction de transfert air-névé	109
2.2.3.2	Principe de l'inversion	112
2.2.3.3	Choix du meilleur scénario, et validité	114
2.3	Caractérisation de la glace	117
2.3.1	Extraction du gaz par fusion-regel	117
2.3.2	Analyse de la quantité de mercure extraite par spectrométrie laser	119
2.3.2.1	Structure électronique de l'atome de mercure, et réalisation de l'impulsion laser	119
2.3.2.2	Résultats obtenus et limites expérimentales	121
3	Exploitation de l'air du névé de NEEM	123
3.1	Introduction	127
3.2	Experimental	129
3.2.1	Site	129
3.2.2	In Situ Hg^0 analysis	129
3.2.3	Firn air sampling	130
3.3	Results	131
3.3.1	Measurements of Hg^0 in the firn air	131
3.3.2	Firn Air Model	132
3.3.2.1	Parametrisation of the direct model of transport	132
3.3.2.2	Reconstruction of past concentrations of Hg^0	134
3.4	Discussion	136
3.4.1	Validity of the reconstructed scenario	136
3.4.2	Evidence of the anthropogenic impact on atmospheric Hg^0	137
3.4.2.1	Scenario until 2000	137
3.4.2.2	Scenario from 2000	138
3.4.3	Spatial validity of the scenario	139
3.4.3.1	Interpretation from cruises measurements	139
3.4.3.2	Interpretation from permanent stations	140

3.4.3.3	Interpretation from sediment cores and air masses origins	142
3.4.4	Evolution of atmospheric Hg^0 over the Arctic	143
3.4.5	Long-term consequences	145
4	Réactivité du mercure en Antarctique	147
4.1	Introduction	151
4.2	Materials and methods	153
4.3	Results	155
4.3.1	Hg^0 in the atmosphere	155
4.3.2	Hg^0 in the Snow Interstitial Air	157
4.3.3	Hg^0 and Ozone	159
4.3.4	Total mercury in the snow surface	161
4.4	Impact of the atmospheric turbulence	162
4.4.1	Vertical mixing and mixing layer	162
4.4.2	Consequences on the Hg^0 measurements	162
4.5	Modelisation of the turbulence fluxes	165
4.5.1	Description of the MAR model	165
4.5.2	Local model of Hg^0 diffusion and reactivity	166
4.5.3	Results provided by the model	167
4.6	Discussion	169
4.6.1	Oxidation of Hg^0 inside the mixing layer during night hours	169
4.6.2	Unexpected high levels of Hg^0 above the mixing layer	171
4.7	Summary	171
5	Exploitation de l'air du névé de Dome C	173
5.1	Motivation de cette étude	174
5.2	Présentation des résultats	175
5.2.1	Profil de concentration en Hg^0 dans le névé	175
5.2.2	Première lecture de ces résultats	175
5.3	Interprétation des résultats obtenus	176
5.3.1	Modélisation de la diffusivité du mercure élémentaire gazeux Hg^0 dans le névé	176
5.4	Perspectives futures	179
	Conclusion	181
	Bibliographie	185

Table des figures

1.1	Abondances relatives naturelles des isotopes du mercure . . .	17
1.2	Le cycle biogéochimique simplifié du mercure dans l'environnement, adapté de [Gauchard, 2005]	19
1.3	Les processus d'oxydoréduction du mercure atmosphérique en phase gazeuse et phase aqueuse [Lindberg et al., 2007]	21
1.4	Le cycle biogéochimique du mercure dans le réservoir océanique [Fitzgerald et al., 2007]	23
1.5	Les échanges de mercure entre les différents réservoirs environnementaux [Mason and Sheu, 2002]	24
1.6	Evolution de la production mondiale de mercure, et contribution des deux sites miniers principaux d'Almadèn (Espagne) et d'Idrija (Slovénie) [Hylander and Meili, 2003]	28
1.7	Répartition spatiale et évolution des émissions anthropiques de mercure [Mason and Sheu, 2002]	29
1.8	Evolution des émissions anthropiques de mercure dans l'environnement, et origines de ces émissions [AMAP, 2010]	30
1.9	Répartition spatiale des émissions de mercure en 2000 [Wilson et al., 2005]	31
1.10	Modélisation de la répartition spatiale des flux d'émissions de mercure en Europe en 2000 [Ilyin et al., 2003], ces émissions sont exprimées en $g.km^{-2}.an^{-1}$	31
1.11	Concentrations moyennes en mercure élémentaire gazeux dans l'atmosphère pour l'année 2003. En fond sont représentés les niveaux en Hg^0 atmosphériques (en $ng.m^{-3}$), sortis 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].	33
1.12	Ce graphique présente, chez les femmes en âge d'avoir des enfants, les concentrations en mercure total dans le sang, ainsi que le pourcentage de cette population dont cette concentration dépasse le seuil recommandé de $5,8 \mu g.L^{-1}$, en fonction de leur situation géographique. D'après [AMAP, 2009].	35

1.13	Illustration des premiers AMDEs observés à Alert en 1995 par [Schroeder et al., 1998]. La corrélation ($r^2 = 0,80$) entre le mercure et l’ozone a été obtenue avec les mesures du 9 avril au 29 mai 1995.	36
1.14	Situation géographique des sites où ont été observés des AMDEs	37
1.15	Cinétique de quelques réactions d’oxydation du Hg^0 atmosphérique, d’après [Faïn, 2007]	38
1.16	Evolution au fil de l’année 2002 des concentrations atmosphériques de BrO , dérivées de mesures satellites GOME (Source : A. Richter, Université de Bremen, Allemagne)	39
1.17	Représentation schématique des paramètres gouvernant la compétition entre processus d’oxydation et de réduction dans les manteaux neigeux)	46
1.18	Production et destruction de Hg^0 dans l’air interstitiel de trois manteaux neigeux à des latitudes arctique (Station Nord, 82^0N), sub-arctique (Kuujjuarapik, 55^0N) et tempérée (Col de Porte, 45^0N) : description schématique des observations et mise en relation avec certains paramètres environnementaux, d’après [Faïn, 2007]	47
1.19	Production et destruction de Hg^0 dans l’air interstitiel du manteau neigeux de Summit, d’après [Faïn et al., 2007a] . . .	49
1.20	Mesures de mercure gazeux atmosphérique en Antarctique, et leur localisation, d’après [Dommergue et al., 2010b]	52
1.21	Mesures de Hg^0 et TGM à la station Neumayer, Antarctique, au printemps et en été, et les corrélations, non corrélations ou anticorrélations avec l’ozone, d’après [Ebinghaus et al., 2002a] et [Temme et al., 2003a]	54
1.22	Evolution de la concentration en mercure total Hg_T en fonction de la profondeur dans la neige. Et évolution des concentrations en mercure filtrable dans la neige de surface en fonction de la période de l’année, d’après [Brooks et al., 2008a]	55
1.23	Représentation schématique du drainage d’air en Antarctique, d’après [James, 1989]	58
1.24	Représentation schématique des différentes couches de la couche limite atmosphérique	58
1.25	Profils verticaux de températures correspondant à une couche limite stable (à gauche) et instable (à droite)	60
1.26	Evolution de la stabilité de la couche limite atmosphérique au cours de la journée, d’après [Stull, 1988]	61
1.27	Evolution moyenne de la stabilité de la couche limite atmosphérique au cours de la journée, d’après [Legrand et al., 2009]	62
1.28	Concentrations atmosphériques en mercure élémentaire gazeux mesurées à partir d’observatoires terrestres et de navires océanographiques, d’après [Lindberg et al., 2007]	64

1.29	Evolution des dépôts en mercure obtenus dans les archives sédimentaires de Minneapolis et du sud-est de l'Alaska, d'après [Engstrom and Swain, 1997]	67
1.30	Evolution des concentrations en mercure total dans la carotte du glacier de Freemont (Wyoming, USA), d'après [Schuster et al., 2002]	68
1.31	Quantités de mercure dans les différents réservoirs environnementaux, et flux associés, à l'époque préindustrielle (schéma supérieur) et à l'époque actuelle (schéma inférieur), d'après [Mason and Sheu, 2002]	70
1.32	Structure schématique du névé, et évolution des paramètres physiques (densité, porosité fermée) et de la concentration en CO_2 basée sur l'exemple du névé de Vostok, Antarctique, d'après Barnola (communication personnelle)	72
1.33	Reconstruction des concentrations passées en Hg^0 à partir de l'analyse de l'air extrait du névé de Summit, et comparaison à l'évolution de la production mondiale de mercure. Les couleurs représentent le degré de confiance. D'après [Faïn et al., 2009]	74
1.34	Localisation des sites de NEEM et de Summit au Groenland	76
2.1	Production et destruction de Hg^0 dans l'air interstitiel du manteau neigeux de Summit, d'après [Faïn et al., 2007a]	81
2.2	Représentation schématique du dispositif de prélèvement et de mesure de l'air interstitiel du manteau neigeux, et photo de ce dispositif sur le terrain	84
2.3	Représentation schématique du fonctionnement du modèle MAR	87
2.4	Evolution moyenne de la hauteur de la couche limite au fil de la journée sur le site de Dôme C, modélisée par le MAR, adaptée de [Legrand et al., 2009]	89
2.5	Schéma général du fonctionnement du modèle de calcul de concentrations en Hg^0 dans la couche limite atmosphérique	89
2.6	A gauche, situation géographique du site de pompage. A droite, photographie du manchon. En bas, photographie du carottier	93
2.7	Variations des concentrations en CO_2 au cours de la purge	94
2.8	Représentation schématique de l'agencement des différentes parties de l'expérience de pompage à NEEM, associées aux différents laboratoires impliqués	95
2.9	Photographies du site de pompage, avec le carottier de forage et la tente, à gauche, et de la tête inférieure du manchon, à droite	96
2.10	Représentation schématique de l'agencement des différentes parties de l'expérience de pompage à Dôme C	97
2.11	Représentation schématique de la ligne d'analyse en Hg^0 , pour les campagnes de Neem et Dôme C	98
2.12	Problème direct et problème inverse	100

2.13	Représentation schématique des flux d'air et de gaz trace dans les différentes zones du névé et dans la glace	101
2.14	Représentation schématique du principe d'ajustement des coefficients de diffusion, adapté de [Rommelaere, 1997]	107
2.15	Exemples de profils de diffusion reconstruits pour le CO_2 obtenus pour NEEM (à gauche) et Summit (à droite)	109
2.16	Fonction de Green en fonction de la profondeur z pour différentes valeurs de l'âge du gaz, ici le Hg^0 sur le site de NEEM, et la transition névé-glace, à 76 mètres	111
2.17	Fonction de Green en fonction de l'âge t pour différentes valeurs de la profondeur, ici dans le cas de Hg^0 sur le site de NEEM	111
2.18	Distribution en profondeur de diverses classes d'âge, dans le cas du méthane CH_4 sur le site de Devon Island (Arctique canadien, 75^0N , 82^0W , transition névé glace 60 m), d'après [Aballain, 2002]	112
2.19	Influence du poids k^2 donné à la norme L, sur l'exemple du CO_2 sur le site de DE08. On observe pour cela, à gauche, les scénarios réels (traits pointillés) et reconstruits par modélisation inverse (traits pleins), et à droite, les profils de CO_2 mesurés dans le névé et reconstruits par le modèle, d'après [Rommelaere et al., 1997].	115
2.20	Représentation schématique du dispositif d'extraction d'air d'un échantillon de glace	118
2.21	Transition $6^1S_0 \rightarrow 6^3P_1$ de l'atome de mercure, utilisée pour l'excitation laser	119
2.22	Schéma général de la partie spectrométrique de la mesure de mercure	120
2.23	Représentation schématique du rôle des éléments intra-cavité dans la sélection de la longueur d'onde de l'impulsion, et photographie du laser en fonctionnement	120
3.1	Localisation of the site of NEEM, and the firn camp	129
3.2	Hg^0 concentrations measured in the firn air at NEEM, and atmospheric Hg^0 average concentration during the three weeks campaign. The bars represent one standard deviation confidence interval	131
3.3	Schematic view of the direct and inverse problems	132
3.4	Effective diffusivity profiles at NEEM reconstructed using the method developed by [Rommelaere et al., 1997]	133
3.5	Firn air age distribution for Hg^0 for NEEM, plotted as the transfer function $G(z, t)$ for different depth values	134

3.6 Best scenario and envelope ($k^2 = 1$) of modeled concentrations for atmospheric Hg^0 inferred from NEEM firn air, North Greenland, during the last 60 years (left) and corresponding calculated (line) and experimental (stars) profile in the firn (right) 135

3.7 Green function $G(z, t)$ for different ages as a function of depth, and corresponding repartition of Hg^0 in the firn and in the ice 136

3.8 Global anthropogenic emissions of mercury to the atmosphere in 1980, 1990, 1995, and 2000 (from [Pacyna et al., 2006]) (gray bars) and worldwide production of mercury (black line) (from [USGS, 2006]), adapted from [Faïn et al., 2009]. 138

3.9 Atmospheric monitoring of Total Gaseous Mercury (TGM) available for the Northern Hemisphere at different European and Arctic sites since 1990. Data are reproduced from [Slemr et al., 2003] and [Steffen et al., 2005]. 141

3.10 Scenario and envelope of modeled concentrations with a lower value of k^2 ($k^2 = 0, 5$) for atmospheric Hg^0 inferred from NEEM firn air, North Greenland, during the last 60 years (left) and corresponding calculated (line) and experimental (stars) profile in the firn (right) 144

4.1 Hg^0 concentrations 20 cm above the snow surface (green line) and 200 cm above the snow surface (blue line), from January 22 to 28, 2009, at Dome C. 155

4.2 Average daily cycle for Hg^0 concentrations at Dome C, from data at 20 cm and 200 cm above the snow surface, from January 22 to 28, 2009 156

4.3 Evidence of high correlation between Hg^0 concentrations and temperature (figure on the top) calculated with Hg^0 measurements at 20 cm and corresponding temperatures from January 22 to 28, 2009. Evidence of correlation between average daily Hg^0 concentrations and corresponding average daily wind speed (figure on the bottom) from January 22 to 28, 2009 157

4.4 Hg^0 concentrations at six heights from 3 meters to 45 meters above the snow surface, on January 29-30, 2009, at Dome C. . 157

4.5 Hg^0 concentrations ($ng.m^{-3}$) from the atmosphere to 1.6 meters depth in the SIA at Dome C. Data were measured from January 22 to 28, 2009 (blue circles). Mean concentrations in the SIA and the atmosphere referring to the same period are also graphed (orange square). 158

4.6 Hg^0 concentrations at 40, 80, 120 and 160 cm depths in the SIA, from January 22 to 28, 2009, at Dome C. 159

4.7 Vertical gradient of Hg^0 at the air-snow interface, calculated as the difference between the concentration at 40 cm depth in the SIA and the concentration at 20 cm height in the troposphere 159

4.8	O_3 concentrations 5 m above the snow surface (top figure) and corresponding Hg^0 concentrations 2 m or 3 m above the snow surface (bottom figure) from January 22 to 30, 2009, at Dome C.	160
4.9	Evidence of high anticorrelation between Hg^0 concentrations and O_3 concentrations from January 22 to 30, 2009, at Dome C considering the continuous measurements (figure on the top) and the average daily concentrations (figure on the bottom).	161
4.10	Mean simulated PBL height at Dome C, calculated from MAR model, adapted from [Legrand et al., 2009]	163
4.11	Temperature measurements at 4.6 m, 12.0 m, 19.4 m, 26.9 m, 34.2 m and 43.4 m above the snow surface, and corresponding Hg^0 concentrations. The grey zones represent the vertical turbulent mixing conditions, and the white zones correspond to the stratified conditions	164
4.12	General scheme of the turbulent diffusion model used to calculate Hg^0 concentrations as a function of time and height in the low troposphere at Dome C.	166
4.13	Hg^0 concentrations as a function of time and height calculated by the turbulent diffusion model	168
5.1	Profil de concentration en Hg^0 en fonction de la profondeur dans le névé de Dôme C	176
5.2	A gauche, différents scénarios atmosphériques testés, reproduits de façon périodique annuellement. A droite, profils de concentrations dans le névé correspondants, obtenus pour un pompage d'air en janvier	178

Liste des tableaux

1.1	Etat de l'art des estimations des émissions naturelles, continentales et océaniques, de mercure vers l'atmosphère	26
1.2	Importance relative des différents phénomènes d'émissions vers l'atmosphère	26
1.3	Importance relative des différents phénomènes d'émission vers l'atmosphère	37
1.4	Evolution des concentrations en mercure total dans la neige de surface en différents sites arctiques soumis à des AMDEs	42

Glossaire

AMAP	Arctic Monitoring and Assessment Program
AMDE	Atmosphéric Mercury Depletion Event
DGM	Dissolved Gaseous Mercury
DMHg	Diméthylmercure
GAMAS	Gaseous Mercury in Interstitial Air of Snow
GEM	Gaseous Elemental Mercury
GMT	Greenwich Meridian Time
Hg^0	Mercure Élémentaire Gazeux
Hg^{2+} ou $Hg(II)$	Mercure divalent (au degré d'oxydation II)
Hg_T	Mercure total (dans la neige)
LGGE	Laboratoire de Glaciologie et Géophysique de l'Environnement
LOE	Low Ozone Event
MeHg	Méthylmercure
NEEM	North Greenland EEMian ice drilling
ODE	Ozone Depletion Event
PM	Particulate Mercury
QLL	Quasi Liquid Layer
RGM	Reactive Gaseous Mercury
TGM	Total Gaseous Mercury
UNEP	United Nations Environment Program
USEPA	United States Environment Protection Agency
UV	Rayonnements ultraviolets
UV_A	Rayonnements ultraviolets proches du visible (320-400nm)
UV_B	Rayonnements ultraviolets plus énergétiques (280-320nm)

Introduction

L'avènement de l'ère industrielle depuis deux siècles, s'il a permis de révolutionner le niveau de vie et le confort de nos sociétés modernes, n'est pas sans conséquences sur l'équilibre complexe de l'environnement. Les besoins en énergie, en particulier fossile, matières premières s'accroissent exponentiellement depuis une soixantaine d'années. Les ressources naturelles de notre planète sont limitées, et la surexploitation récente influe sur des écosystèmes dont les temps d'adaptation sont certainement supérieurs à ceux imposés par les activités humaines.

Outre l'épuisement de ces ressources naturelles, l'exploitation de ces dernières induit une libération dans l'environnement d'éléments jusqu'alors confinés dans les réservoirs géologiques. Il s'ensuit de nouvelles sources de contamination des écosystèmes aquatiques, 'atmosphériques' et terrestres. Le mercure est un de ces éléments, particulièrement toxique, et dont le cycle naturel, extrêmement complexe du fait de son omniprésence dans les différents compartiments environnementaux, a été grandement modifié par l'Homme.

La complexité du cycle biogéochimique du mercure se retrouve dans l'abondance des formes chimiques qui peuvent le lier à d'autres éléments, et dans sa possible forte réactivité. Sa forme élémentaire gazeuse (Hg^0), très fortement majoritaire dans le réservoir atmosphérique, engendre des transports sur de grandes échelles spatiales, y compris loin des sources d'émission. Il peut alors, sous certaines conditions, être converti, via des processus biotiques et abiotiques, en formes divalentes organiques, toxiques, puis absorbé par les êtres vivants et bioaccumulé dans les chaînes alimentaires.

Il en résulte quelques catastrophes sanitaires. On peut citer pour exemple le cas de Minamata au Japon en 1956, qui a engendré une contamination dans la région pendant les décennies suivantes. Aujourd'hui, des problèmes de contamination au mercure sont identifiés sous des latitudes aussi différentes que celles de l'Arctique ou de la forêt amazonienne.

En réponse à ces problèmes sanitaires majeurs, des organismes d'observation et de mesures ont été mis en place. A l'échelle mondiale, le PNUE (Programme des Nations-Unies pour l'Environnement) émet une estimation des émissions et considère le mercure comme une substance particulièrement

dangereuse pour l'Homme et l'environnement. Ce même organisme suggère une prise en compte accrue par les gouvernements de ces problèmes et une réduction des émissions anthropiques de mercure. A des échelles plus locales, on peut citer le réseau européen EMEP, le réseau canadien CAMNET ou en France le CITEPA.

Outre cette sensibilisation du grand public et des pouvoirs politiques, une lutte efficace contre cette pollution au mercure passe par une meilleure compréhension de son cycle global dans l'environnement. En particulier, le rôle relatif des sources et puits, les phénomènes de transport et les processus chimiques conduisant aux formes toxiques du mercure. La problématique centrale de ce manuscrit est basée sur l'étude de la composante élémentaire gazeuse du mercure, et son évolution avec l'essor industriel. Les motivations résident dans le fait que Hg^0 est la forme très fortement majoritaire du mercure dans le compartiment atmosphérique (de l'ordre de 95%), ainsi que dans son temps de vie de l'ordre de l'année qui permet son transport sur de grandes échelles spatiales, et dans sa signature directe des sources de mercure, les émissions se faisant principalement vers l'atmosphère sous forme Hg^0 .

L'étude de l'évolution des concentrations en mercure implique l'utilisation d'une archive environnementale. Pour ce faire, notre choix s'est porté sur l'archive glaciaire, qui est une image directe de la composition passée de l'atmosphère : l'air est en effet piégé dans la glace sous forme de bulles d'air, datant de leur formation. L'écoulement des calottes polaires étant lent, l'augmentation de l'âge avec la profondeur est très rapide, et les carottes antarctiques permettent des reconstructions sur des échelles de temps de l'ordre de quelques centaines de milliers d'années. Le piégeage de l'air dans la glace intervient à une profondeur variant selon la température et l'accumulation annuelle de neige sur le site, et se situe entre 60 et 120 mètres au coeur des calottes groenlandaises ou antarctiques. Au-dessus de cette transition se situe le névé, milieu poreux où l'air, non encore piégé dans la glace, peut diffuser sous contrainte de la structure physique du névé. Cet air dans le névé peut être extrait directement et analysé en Hg^0 pour obtenir un profil de concentration en fonction de la profondeur. La modélisation des processus de diffusion au sein du névé permet ensuite, par résolution d'un problème inverse, d'en déduire un profil de concentration en fonction du temps, et donc un scénario d'évolution atmosphérique. Néanmoins, le manteau neigeux est caractérisé par une forte réactivité chimique, et ces phénomènes peuvent altérer, voire rendre impossible, l'exploitation de ce signal.

Un premier axe de recherche a ainsi été focalisé sur l'étude du névé de NEEM, dans le nord du Groenland, et a permis de reconstruire les concentrations passées en Hg^0 au cours des soixante dernières années avec une représentativité spatiale de l'ordre de la région arctique, grâce à une cam-

pagne de terrain et des travaux de modélisation a posteriori au laboratoire. Cette étude s'est déroulée dans le cadre d'une collaboration internationale, et du fait de la présence d'infrastructures logistiques dans le cadre du forage NEEM.

Au même titre que le Groenland, le vaste continent Antarctique revêt un intérêt considérable dans une perspective paléoenvironnementale. Les milliers de mètres de glace accumulés au fil des âges en font l'archive la plus ancienne de la planète. Le cycle du mercure sur le plateau antarctique est encore méconnu, et la seule étude menée a fait apparaître une réactivité marquée de cet élément. L'étude de cette réactivité est un travail préliminaire nécessaire à l'exploitation de mesures en air dans le névé antarctique. Un autre axe d'étude majeur a donc été centré sur la réactivité du mercure sur le site de Dôme C, au coeur de l'Antarctique. Cette étude s'est articulée autour de mesures de terrain effectuées sur site dans le cadre du programme Glaciologie 902. Cette région est marquée par des phénomènes physiques atmosphériques importants et influant sur le mélange vertical des espèces chimiques. La prise en compte de ces aspects implique l'utilisation d'un modèle de diffusion turbulente qui a été réalisé pour l'exploitation des mesures en mercure. En marge de cette étude, des mesures préliminaires dans le névé de Dôme C ont aussi pu être réalisées.

Ce manuscrit s'articule autour de cinq chapitres. Le premier dresse un état des lieux des connaissances sur le cycle biogéochimique du mercure et ses perturbations anthropiques, puis sur les aspects propres aux régions polaires, en particulier l'Antarctique, et sur des aspects paléoenvironnementaux. Le deuxième chapitre présente les outils mis en oeuvre dans le cadre de cette étude. On y trouvera des outils analytiques pour la mesure du mercure dans les différents compartiments. Des outils numériques sont également présentés, permettant la modélisation des processus de diffusion dans le névé, ainsi que la modélisation des phénomènes de mélange dans la basse troposphère antarctique. En outre, les résultats de développement d'une méthode expérimentale préliminaire en vue de mesures de concentrations en Hg^0 dans l'air occlus dans la glace sont explicités. Le troisième chapitre, présenté sous la forme d'un article prochainement soumis, met en lumière les résultats issus de l'étude du névé de NEEM, à savoir la reconstruction des concentrations passées en Hg^0 à l'échelle de l'Arctique et sa représentativité. Le quatrième chapitre, également sous forme d'article, présente les résultats portant sur l'étude du cycle du mercure sur le site de Dôme C, et fait apparaître une réactivité inattendue et spécifique à cette région. Enfin le cinquième chapitre est centré sur la faisabilité de l'exploitation de l'air du névé de Dôme C pour une reconstruction atmosphérique à partir de mesures préliminaires.

Chapitre 1

Etat de l'art : Le cycle du mercure dans l'environnement, des perturbations anthropiques aux régions polaires

1.1 Quelques Généralités

1.1.1 Une petite introduction historique..

Le mercure est bien connu depuis les temps anciens, et a même longtemps été utilisé par l'homme pour certaines de ses propriétés. Les Chinois, par exemple, lui reconnaissaient des vertus thérapeutiques. Ces propriétés médicales du mercure ont été longtemps utilisées par la suite. Les alchimistes ont également été de grands utilisateurs de mercure, du fait de sa capacité à amalgamer l'or, l'argent, et d'autres métaux précieux. La métallurgie, la cosmétique ont aussi été des champs d'utilisation intense du mercure.

Une particularité du mercure est d'être un métal, de couleur argent, qui se présente sous forme liquide à température ambiante. Son symbole Hg provient du latin, lui-même emprunté au grec, hydrargyrum qui signifie 'argent liquide' (*Υδωρ*, l'eau et *Αργυρος*, l'argent). Néanmoins, le mercure est tout aussi célèbre pour sa haute toxicité, et quelques catastrophes sanitaires dont il est la cause. Dès le XIXe siècle, il est remarqué que les chapeliers souffraient souvent de troubles du comportement. Ces derniers étaient de grands utilisateurs de sels de mercure, qui permettaient de lisser des poils d'animaux utilisés pour la confection de chapeaux. Ces troubles peuvent être attribués à de l'hydrargie, expression des symptômes d'un empoisonnement chronique au mercure. Un exemple célèbre en est le Chapelier Fou de *Alice in Wonderland* de Lewis Carroll, dont le comportement excentrique est à l'image des chapeliers de l'époque.

Un petit peu plus tard, en 1956, s'est produite la catastrophe de Minamata, un village de pêcheurs japonais. Une intoxication massive au méthylmercure, due à l'ingestion de poissons et de fruits de mer contaminés, a révélé une pathologie jusqu'alors inconnue, appelée 'maladie de Minamata'. Cette contamination est imputable aux rejets de mercure dans la baie de Minamata par une usine voisine. Le méthylmercure se bioaccumulant dans l'organisme, ces pathologies subsistent encore aujourd'hui dans la région de Minamata.

D'autres événements tristement célèbres ont contribué à la réputation du mercure, comme une intoxication massive en Irak entre 1971 et 1972, où 6000 cas d'empoisonnement ont été recensés, suite à l'utilisation de semences traitées par un pesticide à base de mercure.

Si ces problèmes sont aujourd'hui identifiés et mieux connus, et que l'utilisation de mercure a fortement diminué ces dernières années, le mercure est reconnu par le PNUE (Programme des Nations Unies pour l'Environnement) comme un élément particulièrement dangereux pour l'homme et l'environnement. La consommation de certains poissons et mammifères marins continue d'ailleurs d'être régulée au Canada par exemple, à cause de concentrations

trop élevées en méthylmercure, ainsi qu'en France dans une moindre mesure.

1.1.2 Propriétés physico-chimiques du mercure

Le mercure est un élément de transition du groupe IIB (12e colonne de la table périodique des éléments), de numéro atomique 80 et de masse atomique $200,59 \text{ g.mol}^{-1}$. Les propriétés physiques du mercure sont atypiques : c'est un métal de couleur blanc argenté (le mercure s'appelle 'mercury', mais aussi 'quicksilver' en anglais), liquide à pression et température ambiantes. Ses températures de changement d'état sont de 234K pour la fusion et de 630K pour l'ébullition, sous pression normale. Le mercure se caractérise également par une forte densité ($d = 13,58$), une forte tension superficielle (le mercure est hydrophobe) et une forte tension de vapeur saturante ($P_{sat} = 14 \text{ mg.m}^{-3}$). En outre, le mercure s'amalgame particulièrement bien avec les métaux 'nobles' (or, argent, palladium et platine). Toutes ces propriétés expliquent son utilisation importante depuis l'Antiquité, que ce soit à des fins industrielles, technologiques ou médicales. Enfin, dans l'environnement, le mercure existe sous sept formes isotopiques stables, dont la répartition naturelle est donnée sur la figure 1.1.

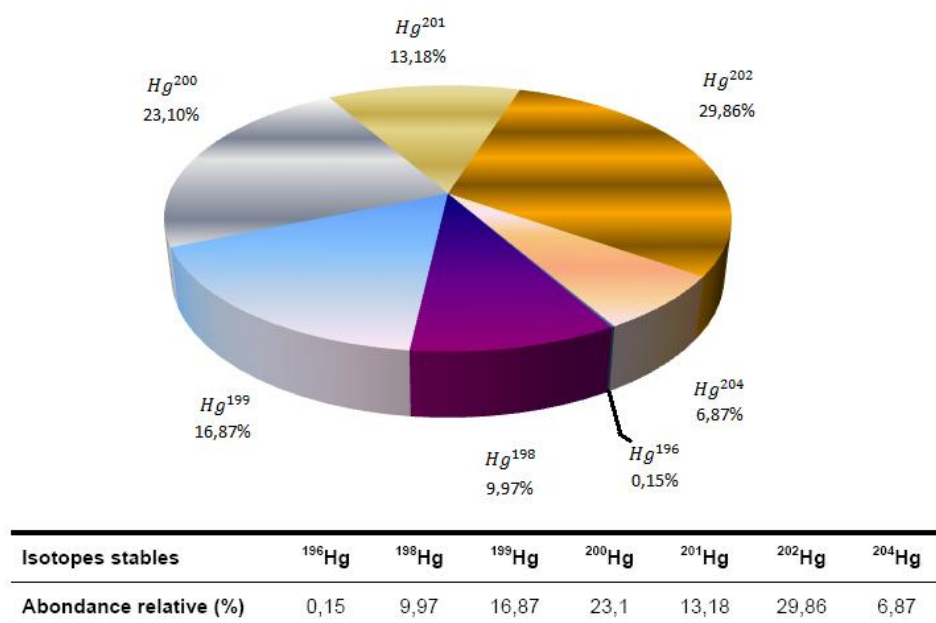


FIGURE 1.1 – Abondances relatives naturelles des isotopes du mercure

De configuration électronique $[Xe]4f^{14}5d^{10}6s^2$, les degrés d'oxydation 0,

+I et +II sont accessibles, et des réactions d'oxydoréduction permettent de passer d'un état de valence à l'autre. Ces réactions sont fortement tributaires du compartiment environnemental dans lequel elles interviennent. Dans l'atmosphère, la forme prédominante est le mercure élémentaire, de degré d'oxydation zéro : Hg^0 . Les formes oxydées, dérivés mercureux de degré d'oxydation +I (très rarement stables) et dérivés mercuriques de degré d'oxydation +II, peuvent former des complexes inorganiques, ou organométalliques, comme le méthylmercure CH_3Hg^+ et le diméthylmercure $(CH_3)_2Hg$. Nous allons revenir sur le rôle particulier de ces composés, caractérisés par une liaison $C - Hg$, dans le paragraphe suivant.

1.1.3 Toxicité et méthylmercure

Des diverses formes chimiques du mercure, le méthylmercure CH_3Hg en est le composé le plus hautement toxique. Si les processus de méthylation dans les divers compartiments environnementaux sont mal connus, les problèmes encourus par une exposition à ce composé sont assez bien appréhendés. Neurotoxique puissant, il est particulièrement dangereux sur un cerveau en développement, d'où un risque particulièrement élevé pour les enfants et les femmes enceintes. Les conséquences en sont des retards psychomoteurs, des problèmes de coordination, de croissance, des troubles de l'ouïe, de la parole, des maladies immunologiques, rénales ou cardiovasculaires. Le processus d'exposition au méthylmercure est alimentaire, principalement via des poissons ou fruits de mer ; ce composé se bioaccumule en effet dans les êtres vivants et se bioamplifie dans les chaînes alimentaires.

D'autres formes chimiques du mercure peuvent être toxiques. Les formes gazeuses, élémentaires ou inorganiques, peuvent être inhalées et absorbées par les tissus pulmonaires. Il peut s'en suivre des troubles comportementaux, frémissements ou instabilités émotionnelles.

Ces troubles sont décrits dans le rapport du Programme des Nations Unies pour l'Environnement de 2002 [UNEP (United Nations Environment Program), 2002].

1.2 Le cycle du mercure dans l'environnement

Les caractéristiques physico-chimiques du mercure vues précédemment impliquent sa présence dans tous les compartiments environnementaux, sous diverses formes chimiques. De plus, sa forte mobilité entre ces différents compartiments entraîne l'existence d'un cycle biogéochimique complexe et encore mal connu, dont un aperçu est proposé sur la figure 1.2.

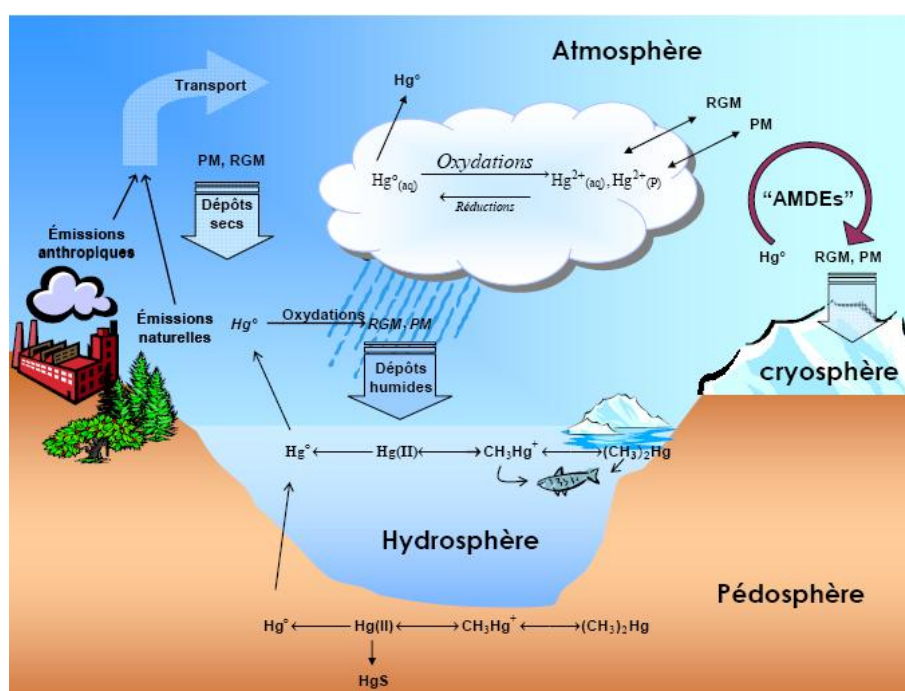


FIGURE 1.2 – Le cycle biogéochimique simplifié du mercure dans l'environnement, adapté de [Gauchard, 2005]

Ce schéma présente les différents réservoirs, les échanges entre ces réservoirs, et les sources/puits de mercure dans l'environnement. Nous allons, dans cette partie, nous intéresser au cycle du mercure à l'intérieur de chacun de ces réservoirs.

1.2.1 Le cycle du mercure dans le réservoir atmosphérique

Le mercure est émis vers l'atmosphère par des sources naturelles et anthropiques. Nous reviendrons sur l'importance relative de ces émissions dans la partie 1.3. Le mercure est présent dans l'atmosphère de façon très majoritaire (entre 95% et 99%) sous forme élémentaire gazeuse Hg^0 [Poissant, 1997], avec des concentrations généralement comprises entre 1 et 4 $ng.m^{-3}$

[Lindberg and Stratton, 1998]. Les niveaux moyens à l'échelle hémisphérique sont de l'ordre de $1,7 \text{ ng.m}^{-3}$ dans l'hémisphère nord et $1,3 \text{ ng.m}^{-3}$ dans l'hémisphère sud [Slemr et al., 2003]. Hg^0 est très peu soluble dans l'eau, donc peu soumis aux dépôts humides, et peu réactif chimiquement, ce qui implique un temps de vie de l'ordre de plusieurs mois dans la basse troposphère [Selin et al., 2007]. Il s'ensuit un transport à grande échelle, et une répartition relativement homogène loin des sources d'émissions principales.

Les formes oxydées du mercure, principalement les dérivés mercuriques (Hg(II)) sont très largement minoritaires dans l'atmosphère. Ces composés se retrouvent sous forme de complexes divalents inorganiques en phase gazeuse, qu'on appellera RGM (Reactive Gaseous Mercury). Ils peuvent également se fixer sur des aérosols pour former la fraction particulaire du mercure atmosphérique, désignée par PM (Particulate Mercury). On désignera également par TGM (Total Gaseous Mercury) l'ensemble des formes gazeuses du mercure, élémentaire ou oxydé. Généralement, l'importance relative des formes oxydées de mercure dans l'atmosphère est de l'ordre de 3% pour le RGM [Lindberg and Stratton, 1998], et de 3% pour le PM [Slemr et al., 1985]. Cependant, ces rapports peuvent être beaucoup plus importants en région industrialisée, du fait des émissions anthropiques directes [Xiao et al., 1991].

Contrairement au mercure élémentaire Hg^0 , les formes oxydées RGM et PM sont soumises à des dépôts rapides. La plupart des espèces composant la fraction RGM sont très solubles, et donc facilement déposées lors de précipitations. Le dépôt sec est également rapide, et estimé entre $0,5 \text{ cm.s}^{-1}$ [Ryaboshapko et al., 1998] et $7,6 \text{ cm.s}^{-1}$ [Poissant et al., 2004]. De même, le PM est facilement déposé par dépôts secs et humides, avec des vitesses de dépôt semblables à celle du RGM [Poissant et al., 2004]. Les distances de transport pour ces composés sont donc plutôt de l'ordre de la centaine ou du millier de kilomètres.

En outre, des composés organiques existent également dans l'atmosphère (CH_3Hg^+ , CH_3HgCl , CH_3HgOH ,...), mais sont très fortement minoritaires. Leur quantification est peu aisée.

Nous venons de voir que l'atmosphère contient du mercure à différents degrés d'oxydation. Par voie de conséquence, des processus d'oxydoréduction interviennent, dans la phase gazeuse atmosphérique comme dans la phase aqueuse atmosphérique, avec des processus d'échange au niveau des interfaces. Ces réactions sont encore mal connues, on peut néanmoins les schématiser sur la figure 1.3.

Ainsi, Hg^0 peut être oxydé dans l'atmosphère par des processus lents, avec l'ozone O_3 par exemple, ce qui conduit à un temps de vie de l'ordre de l'année [Hall, 1995]. Des processus plus rapides peuvent également interve-

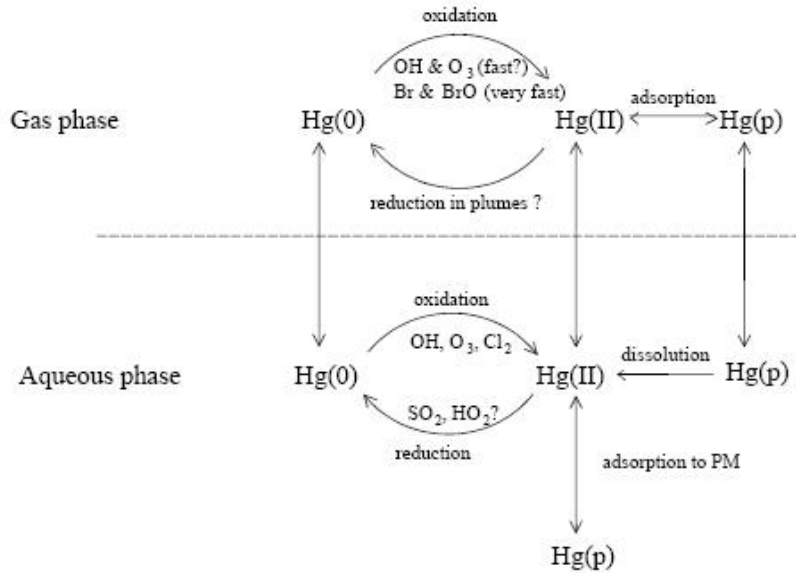


FIGURE 1.3 – Les processus d’oxydoréduction du mercure atmosphérique en phase gazeuse et phase aqueuse [Lindberg et al., 2007]

nir, en phase aqueuse comme en phase gazeuse, via des réactions radicalaires. Les radicaux hydroxiles $OH\cdot$ peuvent réduire ce temps de vie [Sommar et al., 2001, Ariya et al., 2004]. Les radicaux halogénés ($Cl\cdot$, $Br\cdot$ et $BrO\cdot$) peuvent réduire encore plus ce temps de vie, et ce dernier va dépendre fortement de la concentration de ces espèces oxydantes. Ces radicaux étant très présents dans la couche limite océanique, ceci entraîne un temps de résidence très fortement réduit pour Hg^0 [Laurier et al., 2003]. Dans la couche limite atmosphérique, 35% à 60% du RGM proviendrait d’une oxydation par des radicaux bromés $Br\cdot$, contre seulement 5% à 20% d’une oxydation par l’ozone. Cette oxydation radicalaire rapide (temps caractéristique de l’ordre de quelques heures) pourrait être responsable des cycles journaliers observés dans la couche limite océanique [Holmes et al., 2009]. Il en est de même dans la troposphère libre [Murphy et al., 2006], et 25% à 40% du RGM dans la basse troposphère proviendrait d’un entraînement de ces masses d’air riches en RGM [Holmes et al., 2009]. Ces réactions rapides existent également sous certaines conditions en atmosphère polaire. Nous y reviendrons au paragraphe 1.4. Néanmoins, même si ces processus rapides peuvent exister, ils requièrent des concentrations importantes en espèces radicalaires. Ces conditions restent épisodiques, et le temps de vie de Hg^0 varie entre 0,5 an et 1,7 an dans la troposphère libre [Holmes et al., 2006].

Des processus de réduction des formes oxydées du mercure ont aussi été identifiés, en particulier dans la phase aqueuse atmosphérique. Des mécanismes

faisant intervenir des sulfites [Van Loon et al., 2001], ou des radicaux HO_2 [Pehkonen and Lin, 1998] ont ainsi été proposés.

1.2.2 Le cycle du mercure dans les milieux aqueux, les sols et les sédiments

Au contraire de l'atmosphère, où la très grande majorité du mercure est présente sous forme élémentaire gazeuse Hg^0 , les formes oxydées vont être prédominantes dans les milieux aqueux, les sols et les sédiments. On trouvera ainsi des formes organo-métalliques (méthylmercure CH_3Hg^+ , diméthylmercure $(CH_3)_2Hg$), des sels inorganiques ($HgCl_2$, HgO , $HgSO_4$, HgS), et des formes partiellement organiques (CH_3HgOH , $ClHgCH_3$) [EPA, 1997].

1.2.2.1 Le cycle du mercure dans les océans

On estime à environ 300 000 tonnes la quantité de mercure contenue dans les océans [Mason and Sheu, 2002], ce qui en fait un des principaux réservoirs naturels. Comme l'atmosphère, les océans sont le siège d'un cycle biogéochimique complexe. La figure 1.4 dresse un aperçu des divers processus de transformation existants, ainsi que des échanges au niveau des interfaces avec l'atmosphère et avec le fond sédimentaire. Outre les réactions d'oxydoréduction, des réactions de méthylation interviennent dans la phase aqueuse. Ces réactions peuvent être responsables de l'introduction de ces formes toxiques dans la chaîne alimentaire.

L'espèce majoritaire dans le réservoir océanique est $HgCl_4^{2-}$ [Morel et al., 1998], alors que Hg^0 représente entre 5 et 30% du mercure total [Mason et al., 1995]. Le mercure est principalement introduit dans le réservoir atmosphérique par la voie atmosphérique. Les fortes concentrations en halogènes des atmosphères marines induisent une forte oxydation de Hg^0 atmosphérique en RGM, qui va se déposer dans le réservoir atmosphérique. Ces dépôts de RGM représenteraient 35% du mercure introduit dans le réservoir océanique [Mason and Sheu, 2002]. Ce RGM peut alors être réduit près de l'interface, puis réémis vers l'atmosphère sous forme de dégazage de Hg^0 , ou entraîné vers les eaux profondes en se liant à des particules pour être ensuite stocké dans le socle sédimentaire. Ce stockage impliquerait des quantités de mercure de l'ordre de $50 t.an^{-1}$ [Mason and Sheu, 2002] à $80 t.an^{-1}$ [Lamborg et al., 2002b].

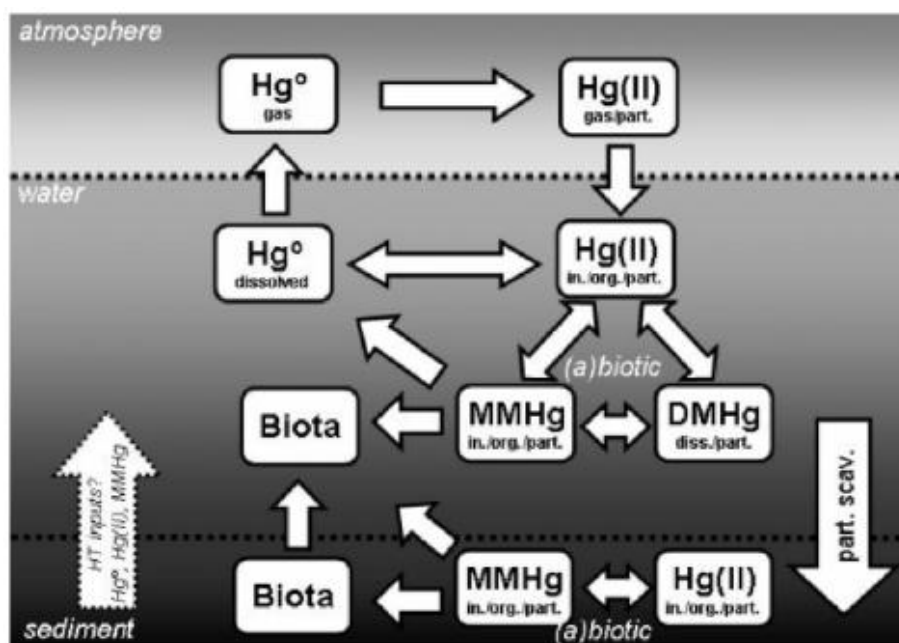


FIGURE 1.4 – Le cycle biogéochimique du mercure dans le réservoir océanique [Fitzgerald et al., 2007]

1.2.2.2 Le cycle du mercure dans les lacs et rivières

Les formes prédominantes sont ici les complexes inorganiques hydroxo et chloro. Comme pour l'océan, le mercure est principalement d'origine atmosphérique via des dépôts secs et humides de RGM. Ce mercure peut ensuite être stocké dans les sédiments, réémis vers l'atmosphère par photoréduction [Amyot et al., 2004] ou entraîné vers les milieux marins par ruissellement, avec éventuellement un transport sédimentaire. Ces transports sont responsables d'un apport estimé à 200 t.an^{-1} dans le réservoir océanique [Mason and Sheu, 2002]. Des processus de méthylation existent également, conduisant à la formation de méthylmercure, et une bioaccumulation dans la chaîne alimentaire, en se liant à de la matière organique [Schroeder et al., 1998].

1.2.2.3 Le cycle du mercure dans les sols

Dans les sols, le mercure divalent est aussi trouvé sous forme organique et inorganique. Des processus biologiques peuvent transformer ces formes inorganiques en formes organiques hautement toxiques [EPA, 1997]. Ces espèces divalentes sont introduites dans les sols principalement sous forme de dépôts (secs et humides) ; le mercure élémentaire gazeux Hg^0 peut également pénétrer directement dans le sol [Gustin et al., 2006]. Une partie de ce mercure déposé sera réémis vers l'atmosphère, entre 10% et 40% selon les caractéristiques physiques du sol et de l'environnement (humidité, tempéra-

ture, irradiation) [Gustin et al., 2003, Lindberg et al., 2003].

1.2.2.4 Le rôle de la biomasse

Encore peu étudié, le rôle de la biomasse pourrait être particulièrement important. Les surfaces végétales seraient responsables d'une émission de Hg^0 de l'ordre 1000 t.an^{-1} vers l'atmosphère, ce qui permettrait d'expliquer la variabilité saisonnière des concentrations atmosphériques [Obrist, 2007]. Le mercure peut s'introduire dans la végétation au niveau des racines et des feuilles. Des concentrations de l'ordre de $24 \mu\text{g.kg}^{-1}$ sont observées dans les feuilles [Grigal, 2002]. Ce mercure serait d'origine atmosphérique, compte tenu de son faible transport au sein des végétaux [Godbold, 1988].

1.2.2.5 Bilan de ces échanges

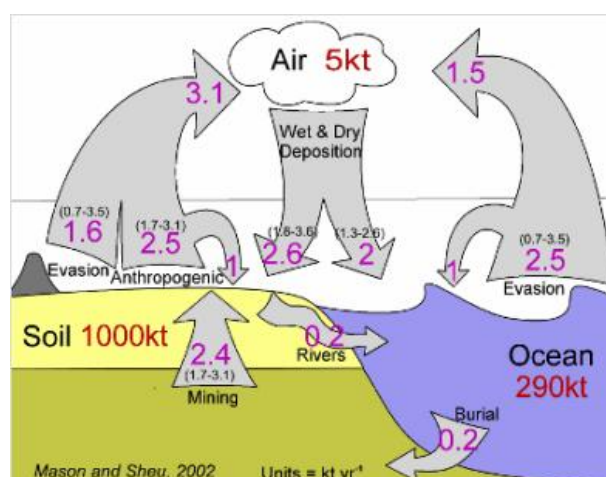


FIGURE 1.5 – Les échanges de mercure entre les différents réservoirs environnementaux [Mason and Sheu, 2002]

Un schéma quantitatif de l'importance relative des différents réservoirs est présenté sur la figure 1.5. Nous allons maintenant nous intéresser plus particulièrement aux sources de mercure, et à son transport.

1.3 Sources naturelles, sources anthropiques et transport atmosphérique du mercure

Comme vu précédemment, le mercure existe à l'état naturel dans l'environnement, et a été longtemps utilisé par l'Homme. Des sources naturelles permettent son introduction dans l'atmosphère. L'avènement de l'ère industrielle a entraîné une augmentation des émissions anthropiques, ces dernières s'ajoutant aux émissions naturelles, et perturbant l'équilibre du cycle biogéochimique du mercure.

1.3.1 Des sources naturelles de mercure

Le mercure est naturellement présent dans le socle terrestre, avec des concentrations typiques de l'ordre de $0,05 \text{ mg.kg}^{-1}$. Néanmoins, il existe des zones où ces concentrations peuvent devenir beaucoup plus importantes, et permettre une exploitation minière.

Le mercure peut ainsi être émis vers l'atmosphère via des éruptions volcaniques et des dégradations minérales. En outre, le dégazage de sols, d'océans, ou des feux de biomasse sont également responsables de fortes émissions de mercure vers le compartiment atmosphérique. Ces émissions se font principalement sous forme élémentaire gazeuse Hg^0 , ce qui en fait un traceur particulièrement adapté pour l'étude des sources.

La quantification de ces émissions est peu aisée. En effet, il est délicat de discrétiser émissions et réémissions de mercure préalablement déposé. De plus, à ces sources naturelles s'ajoutent les sources anthropiques. En conséquence, les incertitudes associées à ces estimations sont importantes. Le tableau 1.1 recense différentes études qui se sont attachées à la quantification de ces phénomènes.

Estimer les quantités de mercure associées à chaque phénomène naturel est un problème encore plus ardu. Le tableau 1.2 présente quelques estimations du poids relatif de ces différents phénomènes d'émission. Là aussi, les incertitudes sont grandes, et les différences entre études importantes.

A ces sources naturelles s'ajoutent, principalement depuis un siècle et demi, des sources anthropiques.

Emissions ($t.an^{-1}$)			Remarques/Incertitudes	Etude
total	continent	océan		
3000	1000	2000	dont 1400 $t.an^{-1}$ de réémissions océaniques	[Fitzgerald and Mason, 1996]
2420	1320	1100	Réémission non prise en compte	[Bergan and Rodhe, 2001]
4000	2000	2000	dont 1500 $t.an^{-1}$ de réémissions continentales	[Seigneur et al., 2001]
1800	1000	800	dont 400 $t.an^{-1}$ de réémissions océaniques	[Lamborg et al., 2002b]
4200	1600	2600	dont 800 $t.an^{-1}$ de réémissions continentales et 1300 $t.an^{-1}$ de réémissions océaniques	[Mason and Sheu, 2002]

TABLE 1.1 – Etat de l’art des estimations des émissions naturelles, continentales et océaniques, de mercure vers l’atmosphère

Phénomène	Emission ($t.an^{-1}$)	Référence
Dégazage des sols	500 (sans réémission)	[Lindqvist et al., 1991]
	1600 – 3000 (dont réémission)	[Hudson et al., 1995]
Dégazage océanique	2600 (dont réémission : 1300)	[Mason and Sheu, 2002]
Volcanisme	110	[Nriagu and Becker, 2003]
	700	[Pyle and Mather, 2003]
Feux de forêts	250 – 430	[Sigler et al., 2003]
	104 – 853	[Friedli et al., 2003]
	≥ 1000	[Brunke et al., 2001]

TABLE 1.2 – Importance relative des différents phénomènes d’émissions vers l’atmosphère

1.3.2 Et des perturbations anthropiques

Les émissions anthropiques de mercure résultent de processus variés :

Des utilisations industrielles En premier lieu, le mercure étant utilisé à des fins industrielles, il est extrait dans des exploitations minières. On peut citer pour exemple les sites d’Almaden en Espagne et d’Idrija en Slovénie, qui sont les principales exploitations à l’échelle mondiale. Le mercure peut ensuite être utilisé pour diverses applications domes-

tiques et industrielles : amalgamation de l'or et de l'argent, production de chlore et de soude, lampes fluorescentes,.. On peut également citer comme exemple historique l'utilisation de thermomètres et de baromètres au mercure.

De l'incinération de déchets Le traitement de déchets par des incinérateurs peut également rejeter des quantités importantes de mercure. Le mercure contenu dans les déchets est alors rejeté sous forme élémentaire gazeuse Hg^0 dans l'atmosphère.

Des rejets indirects Le mercure étant présent naturellement dans la croûte terrestre, l'exploitation de différents minerais va également conduire à des rejets de mercure vers le compartiment atmosphérique. Citons pour exemple, la combustion d'énergie fossile, de charbon, comme le traitement du fer, du zinc, de l'or,.. dont vont résulter des émissions de Hg^0 .

1.3.2.1 Evolution des émissions anthropiques

Les premières exploitations industrielles de mercure remontent à environ 2500 ans, sur le site minier d'Almadèn en Espagne, où l'on trouve des minerais très riches en mercure (jusqu'à 14%). Ainsi, au fil des siècles, on estime que près de 800 000 tonnes de mercure ont été extraites du socle terrestre et rejetées dans l'environnement [Ferrara, 1999]. Ce chiffre peut être comparé aux 5 000 tonnes estimées dans l'atmosphère, ou aux 300 000 tonnes océaniques [Mason and Sheu, 2002]. L'évolution de la production industrielle de mercure depuis 500 ans, ainsi que la contribution des sites miniers principaux, sont représentés sur la figure 1.6.

Diverses grandes périodes historiques et industrielles peuvent être identifiées sur ce graphique. Une première augmentation apparaît vers la fin du XVIe siècle, et correspond à la découverte de l'amalgamation de l'argent avec le mercure. Une fois ce procédé découvert, il s'ensuivit une exploitation massive dans les gisements miniers, puis une utilisation intensive dans les mines d'argent d'Amérique latine. Au cours des XVIIe-XVIIIe siècles, quelques grandes découvertes vont induire de nouvelles utilisations du mercure, dans divers domaines comme l'industrie, les sciences (baromètre en 1643 par Torricelli, thermomètre à mercure en 1720 par Fahrenheit, etc), ou encore la médecine. La fin du XVIIIe siècle est ainsi marquée par une nouvelle augmentation de la production mondiale. Cette production connaît un nouveau pic au milieu du XIXe siècle, quand est découverte l'amalgamation du mercure avec l'or, au moment de la Ruée vers l'or et de l'exploitation minière de l'or en Amérique du Nord. Encore non conscients de la haute toxicité du mercure, de forts rejets vers l'environnement ont été effectués pendant cette

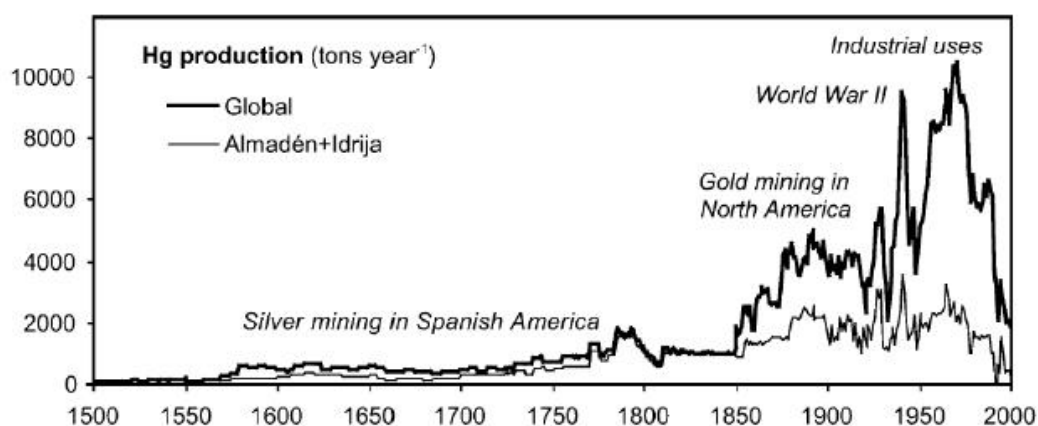


FIGURE 1.6 – Evolution de la production mondiale de mercure, et contribution des deux sites miniers principaux d’Almadén (Espagne) et d’Idrija (Slovénie) [Hylander and Meili, 2003]

période [Camargo, 2002].

De nouveaux pics sont observés au moment des guerres mondiales, où l’industrie de l’armement cause de nombreux rejets de mercure vers l’atmosphère. Cette production devient maximale dans les années 1960. La production atteint alors 10 000 tonnes par an. De nouvelles applications sont trouvées au mercure pendant cette période, et justifie cette augmentation : utilité du mercure dans la production de chlore et de soude, utilisation de mercure dans le domaine agricole pour la production de divers insecticides, fongicides.

A partir des années 1970, la production de mercure commence à décroître jusqu’en 1980, puis se stabilise dans les années 80. Ceci résulte de la prise de conscience des effets nocifs et de la toxicité de certains composés mercureux. Ainsi, des normes de régulation commencent à apparaître en Europe et en Amérique du Nord principalement, où le boom industriel est le plus marqué. Cette réduction de l’utilisation du mercure est encore plus marquée au début des années 1990, pour revenir à une production mondiale de l’ordre de 2000 t.an^{-1} , ce qui correspond au niveau préindustriel de 1850.

Après la forte diminution des années 1980, on observe une stabilisation des émissions anthropiques entre 1990 et 2000 à l’échelle globale : 1881 tonnes en 1990 [Pacyna and Pacyna, 1996], 2235 tonnes en 1995 [Pacyna, 2002] et 2190 tonnes en 2000 [Pacyna et al., 2006]. Toutefois, on observe sur cette période une forte variation dans la répartition géographique de ces sources, comme le montre la figure 1.7.

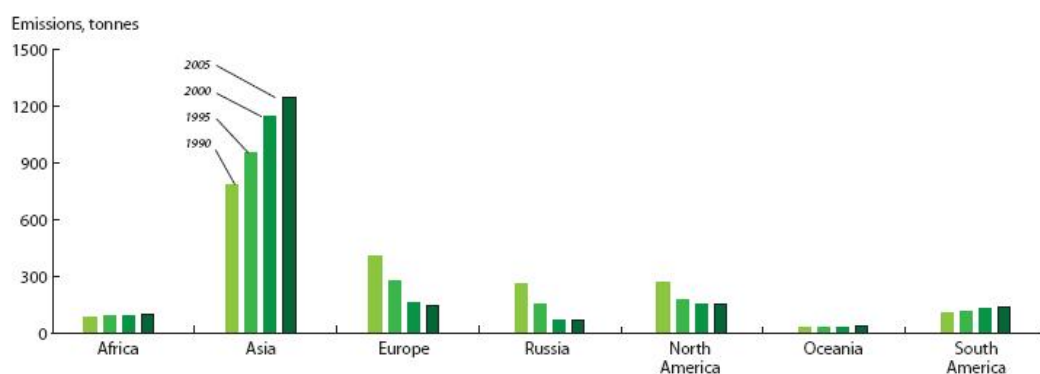


FIGURE 1.7 – Répartition spatiale et évolution des émissions anthropiques de mercure [Mason and Sheu, 2002]

Si les émissions continuent à diminuer en Amérique du Nord et en Europe, celles-ci augmentent fortement sur la même période en Afrique (Afrique du Sud principalement) et en Asie (Chine et Inde surtout), du fait de la révolution industrielle de ces continents. Ces émissions augmentent également, mais de façon moins marquée, en Australie et en Amérique du Sud. Dans un contexte de développement économique et industriel très rapide dans ces pays émergents, on peut imaginer une nouvelle augmentation à l'échelle planétaire des émissions de mercure.

On observe de plus une différenciation dans l'origine des sources anthropiques de mercure sur la figure 1.8. En effet, entre 1990 et 2005, la production globale de mercure reste sensiblement constante, autour de 2000 tonnes. Cependant, on observe une diminution des utilisations directes de mercure et une augmentation des émissions indirectes. Ceci est cohérent avec une prise de conscience de la dangerosité du mercure, et une explosion industrielle dans les pays émergents.

1.3.2.2 Etat des lieux aujourd'hui : impact global et répartition géographique des sources

Nous avons vu qu'en 2000, le bilan des émissions de mercure était estimé à 2190 tonnes [Pacyna et al., 2006]. En 2004, la production mondiale de mercure est estimée à 1260 tonnes [USGS, 2006]. L'utilisation directe de mercure continue donc de diminuer, mais les émissions se stabilisent. Ceci correspond à une augmentation des utilisations d'énergie fossiles, responsables de deux tiers des émissions de mercure dans l'environnement. Cette augmentation est particulièrement marquée en Chine et en Inde, où la combustion du charbon

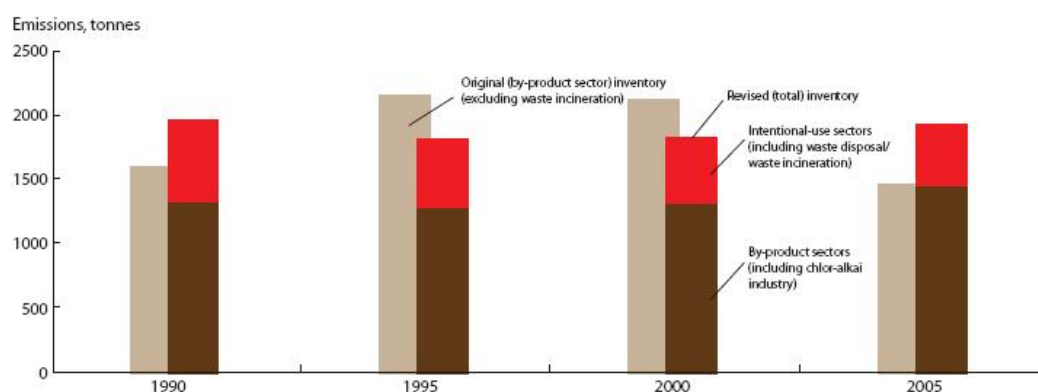


FIGURE 1.8 – Evolution des émissions anthropiques de mercure dans l’environnement, et origines de ces émissions [AMAP, 2010]

est particulièrement intense. Les procédés industriels d’utilisation du mercure représenteraient quant à eux environ 30% des émissions anthropiques.

Au niveau de la spéciation, Hg^0 constituerait l’espèce majoritaire dans ces émissions (53%), mais les abondances relatives de RGM (37%) et de PM (10%) [Pacyna et al., 2006] sont nettement supérieures aux niveaux habituellement mesurés dans l’atmosphère (3%) [Lindberg and Stratton, 1998, Slemr et al., 1985]. La figure 1.9 dresse une répartition géographique de ces émissions. On y retrouve la forte contribution des pays asiatiques (53% des émissions globales, dont 28% pour la Chine) et de l’Afrique du Sud. L’impact de l’Europe et des Etats-Unis est aujourd’hui de l’ordre de 20%. La figure 1.10 présente la répartition régionale des sources d’émission en Europe. On voit ainsi qu’à l’échelle européenne, la contribution principale provient de l’Europe de l’Est, et, à un degré moindre, des régions industrialisées du Nord de l’Italie et de l’Espagne.

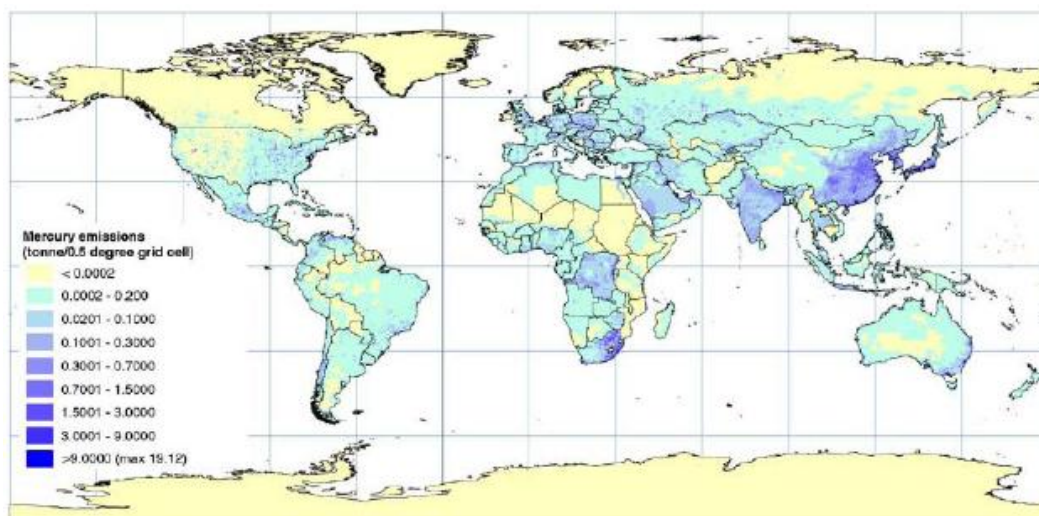


FIGURE 1.9 – Répartition spatiale des émissions de mercure en 2000 [Wilson et al., 2005]

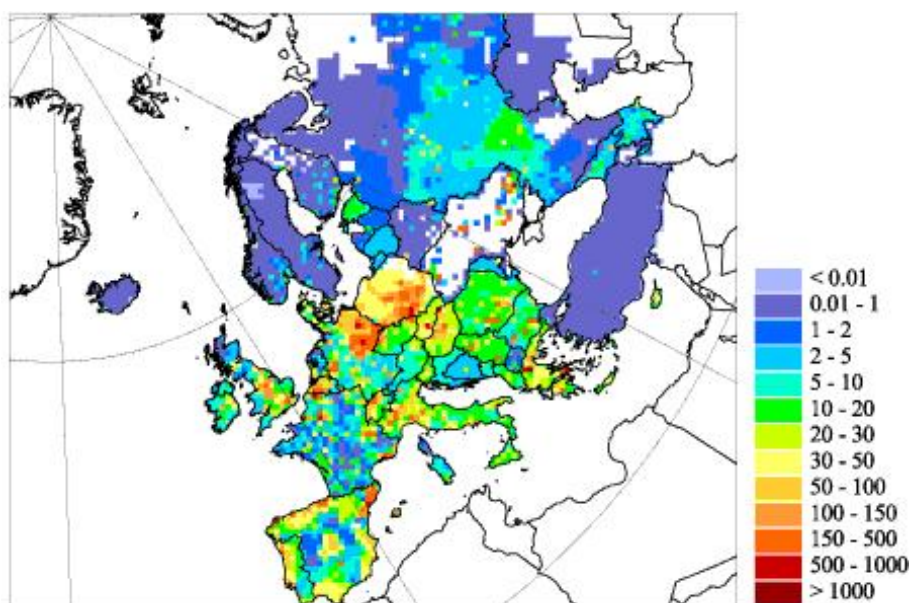


FIGURE 1.10 – Modélisation de la répartition spatiale des flux d'émissions de mercure en Europe en 2000 [Ilyin et al., 2003], ces émissions sont exprimées en $g.km^{-2}.an^{-1}$

1.3.3 Les phénomènes de transports et de dépôts de mercure

Nous avons vu au paragraphe 1.2.1 que le mercure élémentaire gazeux Hg^0 , espèce très fortement majoritaire dans l'atmosphère, a un temps de résidence

moyen dans ce compartiment de 0,5 à 1,7 ans [Holmes et al., 2006], ce qui permet son transport sur de grandes échelles spatiales, et tend à homogénéiser le signal atmosphérique planétaire.

Néanmoins, nous avons vu également que des phénomènes locaux peuvent s'ajouter à cette répartition globale. Des processus chimiques rapides peuvent faire chuter ce temps de vie à quelques heures, dans la moyenne et haute troposphère ou dans la couche limite océanique par exemple [Holmes et al., 2009, Murphy et al., 2006], ou dans les régions côtières polaires, comme nous le verrons dans la partie 1.4. De plus, nous avons vu également le rôle des sources anthropiques, qui peuvent avoir localement un impact considérable sur les concentrations atmosphériques en Hg^0 . [Dommergue et al., 2002] mesurent par exemple des niveaux moyens de mercure gazeux total (TGM) de $3,4 \text{ ng.m}^{-3}$, et des moyennes horaires jusqu'à $37,1 \text{ ng.m}^{-3}$ dans la région de Grenoble, France, dans une zone où l'implantation d'usines chimiques est grande. Ces émissions anthropiques, au contraire des émissions naturelles, peuvent émettre des quantités importantes de RGM et PM, qui vont se déposer beaucoup plus rapidement que Hg^0 (de l'ordre de quelques centaines de kilomètres), et pourront ensuite, après photoréduction, être réémis dans l'atmosphère sous forme élémentaire gazeuse.

Des travaux récents [Jaffe et al., 2005] montrent l'impact des émissions asiatiques jusque sur la côte ouest des Etats-Unis. Les dépôts d'espèces mercurielles sur le sol américain seraient imputables pour 14% aux émissions anthropiques asiatiques, ramenées par des vents d'ouest, alors que 16% de ces dépôts proviendraient des émissions anthropiques nord-américaines [Strode et al., 2008].

La figure 1.11 présente une modélisation atmosphérique des concentrations en Hg^0 . On retrouve ainsi un signal diffus assez loin des principales sources d'émission, et on voit bien l'impact local des émissions anthropiques (Chine, Afrique du Sud). Si le signal est diffus à grande échelle, on remarque quand même l'existence d'un gradient interhémisphérique de concentration. L'hémisphère nord, plus soumis aux contributions anthropiques, comporte des concentrations en mercure élémentaire gazeux plus élevées que l'hémisphère sud. [Slemr et al., 2003] estiment à $1,7 \text{ ng.m}^{-3}$ la concentration moyenne en Hg^0 au nord de l'équateur, contre $1,3 \text{ ng.m}^{-3}$ au sud de ce dernier.

Ce temps de vie relativement long de Hg^0 permet donc son transport à l'échelle planétaire, en particulier des latitudes tempérées, qui concentrent la plus grande partie des émissions, jusqu'aux régions polaires. Il y sera alors soumis à un cycle particulier, et où sa toxicité pourra se manifester de façon accrue.

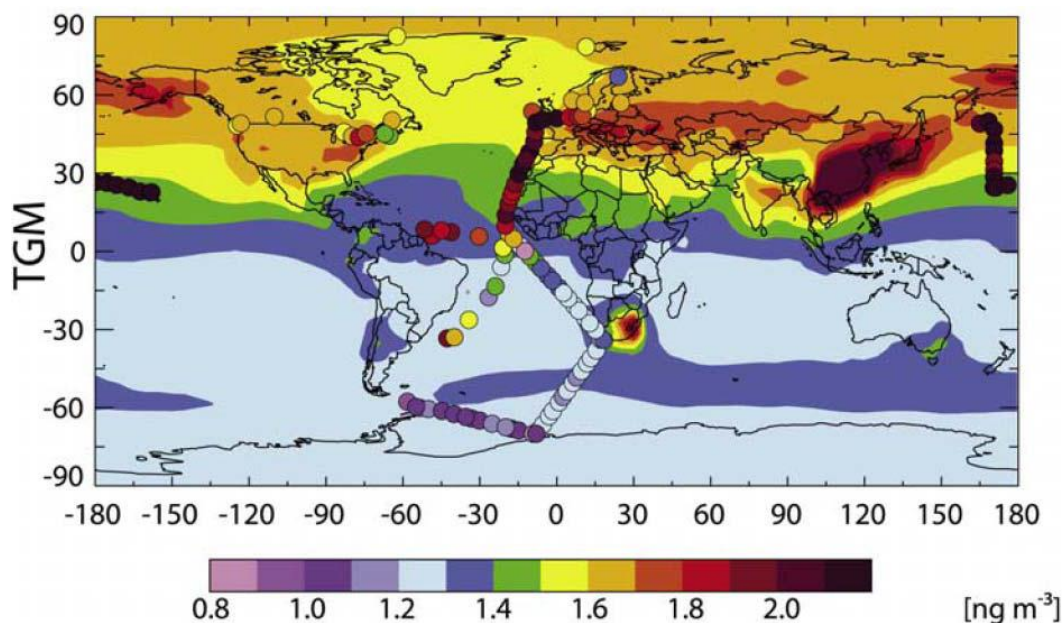


FIGURE 1.11 – Concentrations moyennes en mercure élémentaire gazeux dans l’atmosphère pour l’année 2003. En fond sont représentés les niveaux en Hg^0 atmosphériques (en $ng.m^{-3}$), sortis du modèle d’atmosphère couplé au modèle d’océan de [Strode et al., 2007]. Les points représentent les données instrumentales disponibles [Selin et al., 2007].

1.4 Le cas particulier des régions polaires

1.4.1 La toxicité du mercure en Arctique

Bien qu’éloignées des activités industrielles, les régions polaires ne sont pas préservées des problèmes de pollution. Au contraire, les problèmes de contamination au mercure y sont particulièrement marqués, souvent plus que dans les zones industrielles, pourtant situées au plus près des sources d’émission. En Arctique, cette contamination se manifeste par des concentrations particulièrement élevées en mercure divalent dans la faune. Ces niveaux sont d’autant plus élevés que l’on se situe haut dans la chaîne alimentaire [Lockhart and Evans, 2000]. Les grands mammifères sont ainsi les plus touchés : phoques, baleines [Wagemann et al., 1996], ours [Dietz et al., 2000], ainsi que l’Homme.

Ces observations s’expliquent par des phénomènes connus depuis une quarantaine d’années. Nous avons vu au paragraphe 1.1.2 que le mercure, une fois oxydé, peut subir des processus de méthylation pour former le méthylmercure ($MeHg$), particulièrement toxique. Ceci résulte de sa capacité à se lier à des protéines [Hughes, 1957], et ainsi pénétrer les tissus musculaires. Son élimination est alors particulièrement difficile, et son temps de résidence

varie entre une dizaine de jours dans le plasma [Sandborgh-Englund et al., 1998] et plusieurs années dans le cerveau [Davis et al., 1994]. De cette élimination difficile découle une bioamplification au fil de la chaîne alimentaire. Cette dernière étant particulièrement longue dans les écosystèmes marins, cette bioaccumulation y est d'autant plus marquée, et les grands mammifères, situés en bout de chaîne, touchés.

La pêche et la chasse étant la principale source d'alimentation des populations autochtones de l'Arctique, celles-ci sont très exposées aux problèmes de contamination au mercure, beaucoup plus que les populations des plus basses latitudes. On retrouve ainsi dans les reins et dans les foies des niveaux en mercure deux à trois fois plus élevés chez les individus groenlandais. Les apports en mercure sont en effet sensiblement plus importants chez ces populations. On estime, de plus, à $42 \mu\text{g}\cdot\text{jour}^{-1}$ à l'automne et $66 \mu\text{g}\cdot\text{jour}^{-1}$ au printemps les apports moyens en mercure par voie alimentaire, contre $5 \mu\text{g}\cdot\text{jour}^{-1}$ chez un individu danois [Larsen et al., 2002]. Les populations natives du Groenland et du Nunavut/Nunavik sont les plus touchées par ces contaminations comme le montre la figure 1.12.

Il a été démontré que ces phénomènes sont relativement récents. Les niveaux de mercure chez les populations Inuits ont en effet augmenté depuis les années 1970 [Hansen and Danscher, 1997], au point de dépasser le seuil recommandé au Canada ($20 \mu\text{g}\cdot\text{L}^{-1}$ dans le sang). Un autre indicateur de cette augmentation est la concentration en mercure dans les cheveux. Celle-ci est entre trois et six fois plus importante qu'avant l'ère industrielle [AMAP, 2002].

Alors, comment expliquer cette situation propre aux régions polaires ? Le doute persiste, et l'origine de concentrations en méthylmercure élevées dans l'Arctique est encore méconnue. Cependant, un phénomène propre aux régions polaires, les déplétions de mercure, pourrait être une voie d'explication.

1.4.2 Les déplétions atmosphériques de mercure (AMDE)

1.4.2.1 Mise en évidence

Aujourd'hui bien appréhendé, les premières observations de ce phénomène ont été faites par [Schroeder et al., 1998], à Alert, Nunavut, Canada ($82^{\circ}30'N$, $62^{\circ}30'W$), en 1995. Le niveau moyen en Hg^0 à Alert est de l'ordre de $1,5 \text{ ng}\cdot\text{m}^{-3}$ [Steffen et al., 2005]. Néanmoins, les concentrations de Hg^0 dans l'atmosphère peuvent chuter brutalement au printemps (entre mars et juin), jusqu'en dessous de la limite de détection ($< 0,1 \text{ ng}\cdot\text{m}^{-3}$). L'été (jusque fin août) est quant à lui caractérisé par des concentrations supérieures au niveau moyen.

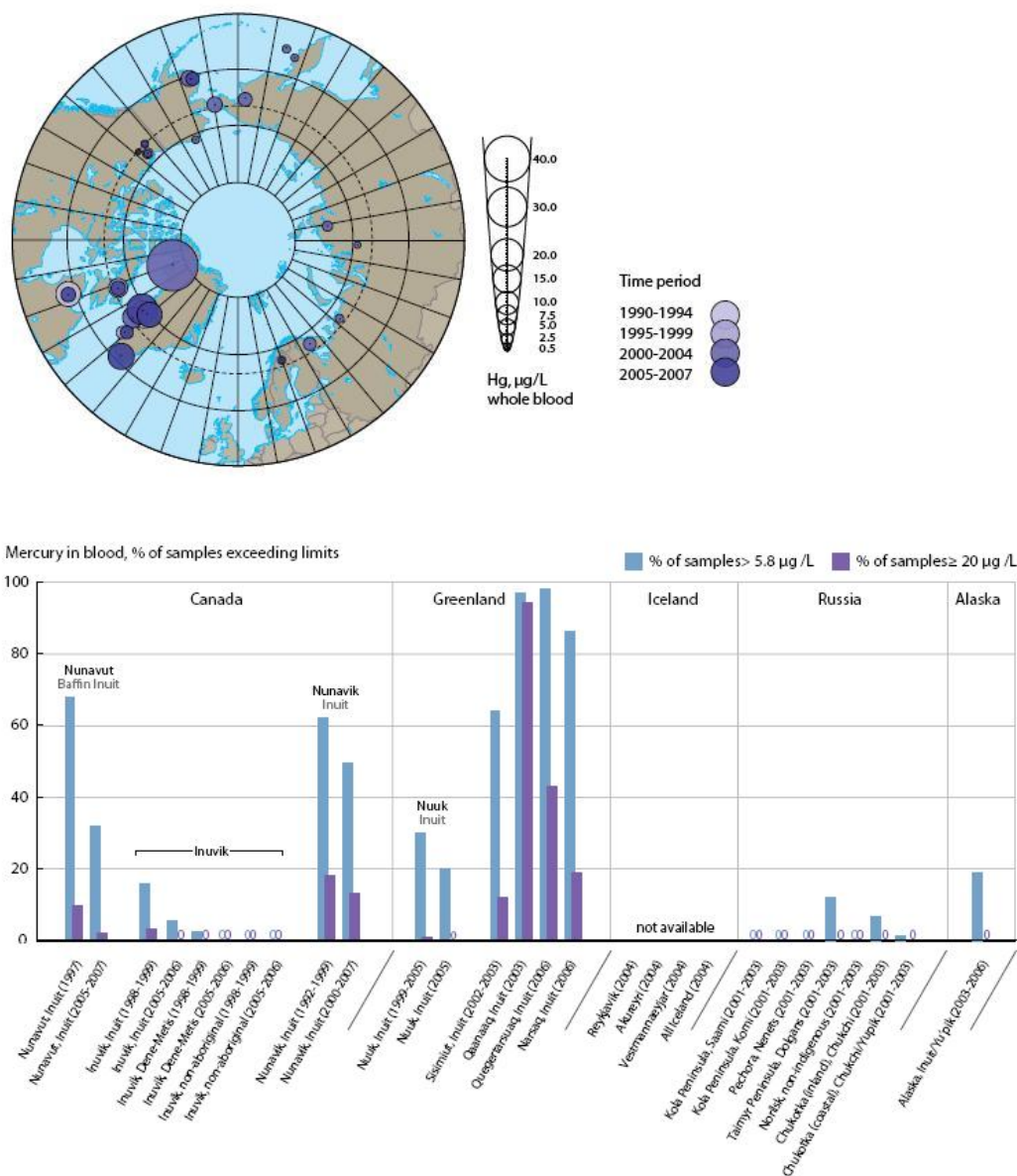


FIGURE 1.12 – Ce graphique présente, chez les femmes en âge d’avoir des enfants, les concentrations en mercure total dans le sang, ainsi que le pourcentage de cette population dont cette concentration dépasse le seuil recommandé de $5,8 \mu\text{g}\cdot\text{L}^{-1}$, en fonction de leur situation géographique. D’après [AMAP, 2009].

Ces déplétions brutales et totales sont d’autant plus surprenantes que, comme nous l’avons vu au paragraphe 1.2.1, le temps de résidence de Hg^0 dans l’atmosphère est de l’ordre de plusieurs mois, alors que ces déplétions présentent des temps caractéristiques de l’ordre de quelques heures. Les ré-

sultats de ces premières observations sont reportés sur la figure 1.13. On y retrouve les déplétions de mercure (mercure gazeux total TGM) observées en 1995, ainsi que les déplétions d’ozone observées sur la même période. Une très forte corrélation est obtenue entre ces deux gaz, suggérant une origine commune à ces phénomènes.

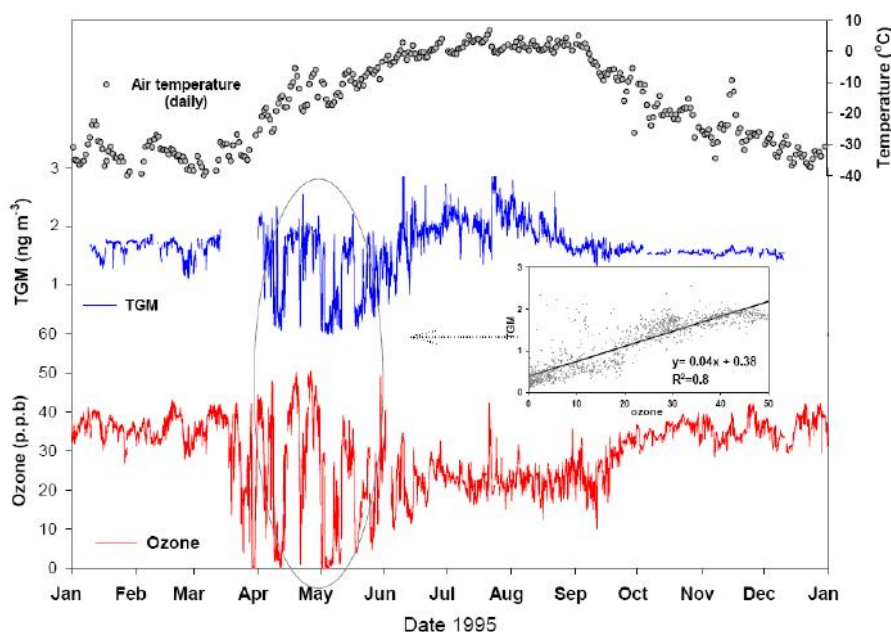


FIGURE 1.13 – Illustration des premiers AMDEs observés à Alert en 1995 par [Schroeder et al., 1998]. La corrélation ($r^2 = 0,80$) entre le mercure et l’ozone a été obtenue avec les mesures du 9 avril au 29 mai 1995.

Depuis 1998, ces AMDEs ont été observés en divers sites arctiques, sub-arctiques et antarctiques. Le tableau 1.3 recense les sites où ces événements ont été observés, et les études associées. La figure 1.14 montre la localisation géographique de ces sites.

1.4.2.2 Interprétation et explication de ces événements

Les travaux de [Schroeder et al., 1998] mettent donc en évidence les liens entre AMDEs et déplétions d’ozone. Ces dernières, appelées Low Ozone Event (LOE), ont été observées pour la première fois au milieu des années 1980 sur les sites alaskien de Barrow [Oltmans and Komhyr, 1986] et canadien d’Alert [Bottenheim et al., 1986]. Cette corrélation suggère des processus chimiques similaires pour expliquer ces phénomènes. Les cinétiques de plusieurs réactions d’oxydation potentielles ont été étudiées et sont recensées

Région	Site	Etude
Arctique	Alert	[Lu et al., 2001]
		[Steffen et al., 2002]
	Barrow	[Lindberg et al., 2001]
		[Lindberg et al., 2002]
	Anderma	[Steffen et al., 2004]
	Ny Alesund	[Berg et al., 2003]
		[Ferrari et al., 2005]
[Sommar et al., 2007]		
Station Nord	[Skov et al., 2004]	
Subarctique	Kuujjuarapik	[Hönninger and U., 2002]
		[Poissant et al., 2002]
Antarctique	Neumayer	[Ebinghaus et al., 2002a]
		[Temme et al., 2003a]
	Mc Murdo	[Brooks et al., 2008b]
	Terra Nova Bay	[Sprovieri et al., 2002]

TABLE 1.3 – Importance relative des différents phénomènes d'émission vers l'atmosphère

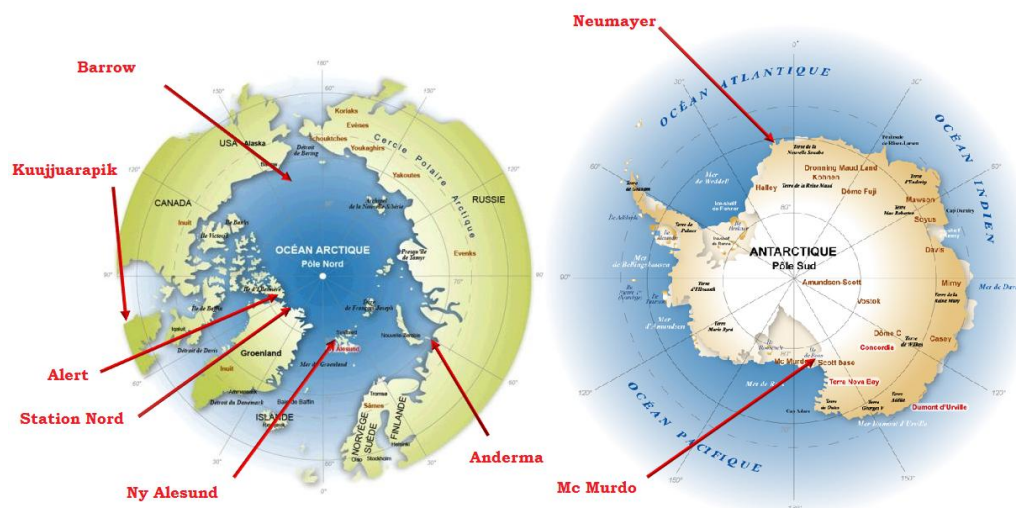


FIGURE 1.14 – Situation géographique des sites où ont été observés des AMDEs

dans le tableau 1.15.

Réaction	Vitesses de réaction ($\text{cm}^3 \cdot \text{molécule}^{-1} \cdot \text{s}^{-1}$)	Références
$\text{Hg}^\circ + \text{O}_3 \rightarrow \text{produits}$	$(3 \pm 2) \times 10^{-20}$	Hall (1995)
	$(7,5 \pm 0,9) \times 10^{-19}$	Pal et Ariya (2004b)
	$(2,5 \pm 0,9) \times 10^{-19}$	Sumner (2005)
$\text{Hg}^\circ + \text{OH} \rightarrow \text{produits}$	$(8,7 \pm 2,8) \times 10^{-14}$	Sommar <i>et al.</i> (2001a)
	$(9,0 \pm 1,3) \times 10^{-14}$	Pal et Ariya (2004a)
	$\leq 1,2 \times 10^{-13}$	Bauer <i>et al.</i> (2003)
$\text{Hg}^\circ + \text{Cl} \rightarrow \text{produits}$	$1,0 \times 10^{-11}$	Ariya <i>et al.</i> (2002)
	$6,4 \times 10^{-11}$	Khalizov <i>et al.</i> (2003)
		Voir aussi Donohoue <i>et al.</i> (2005)
$\text{Hg}^\circ + \text{Cl}_2 \rightarrow \text{produits}$	$(2,6 \pm 0,2) \times 10^{-18}$	Ariya <i>et al.</i> (2002)
	$(3 \pm 2) \times 10^{-20}$	Sumner (2005)
$\text{Hg}^\circ + \text{Br} \rightarrow \text{produits}$	$3,2 \times 10^{-12}$	Ariya <i>et al.</i> (2002)
	$2,0 \times 10^{-12}$	Khalizov <i>et al.</i> (2003)
	$1,1 \times 10^{-12}$	Goodsite <i>et al.</i> (2004)
	$3,6 \times 10^{-13}$	Donohoue <i>et al.</i> (2006)
$\text{Hg}^\circ + \text{BrO} \rightarrow \text{produits}$	$1,5 \times 10^{-11} < k < 6,4 \times 10^{-11}$	Raofie et Ariya (2003)
	$6,4 \times 10^{-11}$	Sumner (2005)
$\text{Hg}^\circ + \text{Br}_2 \rightarrow \text{produits}$	$\leq 0,9 \times 10^{-18}$	Ariya <i>et al.</i> (2002)

FIGURE 1.15 – Cinétique de quelques réactions d'oxydation du Hg^0 atmosphérique, d'après [Faïn, 2007]

Les vitesses de réactions de Hg^0 avec O_3 [Hall, 1995] et OH^\cdot [Pal and Ariya, 2004] apparaissent trop faibles pour expliquer les AMDEs, puisqu'aux concentrations relevées dans l'Arctique au printemps correspond un temps de vie de l'ordre de 4 mois [Selin *et al.*, 2007]. Les radicaux halogénés (bromés et chlorés) semblent au contraire à même d'expliquer les observations. En particulier, Br^\cdot et BrO^\cdot conduisent à des temps de réaction particulièrement restreints au printemps arctique. Ceci est rendu possible par la présence marine, en particulier de la glace de mer, qui va être une source importante de sels marins et d'halogénures, et par le retour du rayonnement solaire, qui va permettre d'activer ce cycle chimique, en initiant les réactions radicalaires. Des observations satellites (GOME) mettent en évidence des niveaux particulièrement élevés de BrO^\cdot dans l'Arctique au retour du soleil, comme le montre la figure 1.16. De bonnes corrélations sont observées entre l'évidence d'AMDEs et la présence de masses d'air chargées en BrO^\cdot .

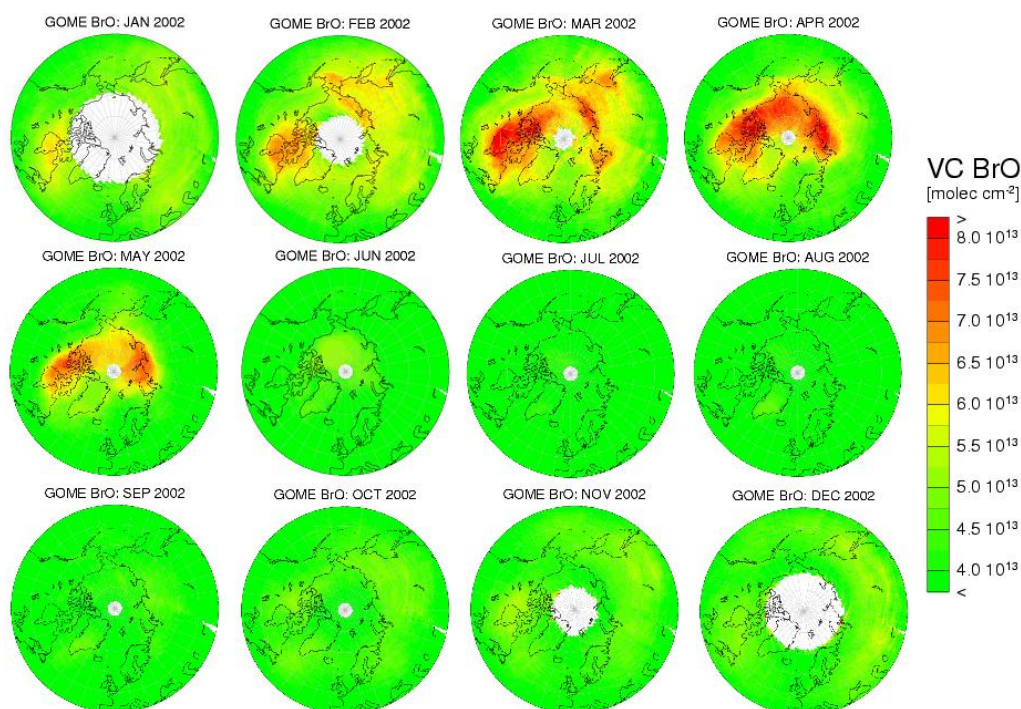
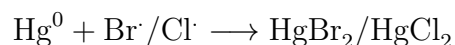
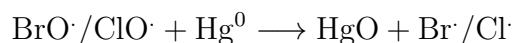
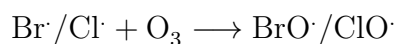


FIGURE 1.16 – Evolution au fil de l'année 2002 des concentrations atmosphériques de BrO , dérivées de mesures satellites GOME (Source : A. Richter, Université de Bremen, Allemagne)

[Lindberg et al., 2002] ont proposé le cycle chimique suivant pour expliquer ces AMDEs :



De ce cycle découle la formation de RGM (HgO , $HgBr_2$, $HgCl_2$) en grande quantité, puisque la totalité du Hg^0 atmosphérique va être oxydé. Comme nous l'avons vu au paragraphe 1.2.1, ces espèces vont donc se déposer très rapidement sur le manteau neigeux, par voie sèche ou humide. Il résulte de ce dépôt de fortes interactions entre la basse troposphère et le manteau neigeux, et des flux associés qui peuvent être particulièrement élevés.

Plus récemment, de nouveaux cycles ont été proposés [Maron et al., 2008, Castro et al., 2009], suggérant un intermédiaire réactionnel à l'état d'oxydation +I du type $HgBr\cdot$ ou $HgCl\cdot$, avant une deuxième oxydation conduisant aux complexes $HgBr_2$ ou $HgCl_2$.

1.5 Le rôle des manteaux neigeux dans le cycle du mercure

Nous allons voir dans cette partie que le manteau neigeux est le siège de processus physiques et chimiques complexes et mêlés, antagonistes parfois, et très différents de ceux se produisant dans l'atmosphère. Ces processus seront d'autant plus importants que les manteaux neigeux représentent une part non négligeable de la surface terrestre totale. Ce manteau neigeux peut être péri annuel ou saisonnier, mais représente en moyenne environ 14% de la surface terrestre totale [Pielke et al., 2004].

1.5.1 Des échanges à l'interface neige-atmosphère

La neige est un milieu poreux et perméable, permettant ainsi la libre circulation de l'air en son sein. Au cours de cette circulation, l'air entre en contact avec la surface des grains de neige, et ceux-ci ne jouent pas un rôle inerte : ils vont au contraire avoir une influence considérable sur les cycles des différents gaz, en agissant comme un réacteur chimique particulièrement efficace [Dominé and Shepson, 2002]. Le manteau neigeux va ainsi être le support de réactions chimiques hétérogènes [Grannas et al., 2007], mais également être le siège de processus physiques d'adsorption et de désorption sur la surface des grains de neige [Legagneux et al., 2002]. De ces échanges physiques et chimiques vont résulter des gradients de concentrations pour les différents gaz au niveau de l'interface neige-atmosphère, et donc des échanges via des flux de diffusion. Des phénomènes physiques vont régir l'importance de ces phénomènes au sein du manteau et de ces échanges, en particulier l'irradiation solaire, la température, la vitesse du vent.

A ces flux dus à la réactivité du manteau neigeux vont s'ajouter des dépôts atmosphériques. Dans le cas du mercure, nous avons vu au paragraphe 1.2.1 que les espèces oxydées (RGM et PM) vont se déposer rapidement au sol. Si le sol est recouvert d'un manteau neigeux, ces dépôts vont donc se faire sur la surface de la neige. Ces dépôts seront faibles, du fait des faibles concentrations en RGM et PM (cf paragraphe 1.5.3.4), sauf dans le cas d'AMDEs. Comme nous l'avons vu au paragraphe 1.4.2, la totalité du mercure élémentaire gazeux atmosphérique va alors être convertie en formes oxydées, et les dépôts seront alors beaucoup plus importants. On observe ainsi de fortes augmentations des concentrations en mercure total dans des échantillons de surface. Le tableau 1.4 recense les résultats obtenus par différentes études en divers sites arctiques sujets à des AMDEs. On pourra se reporter à la figure 1.14 pour la localisation de ces sites.

Les dépôts associés aux AMDEs ont ainsi pu être quantifiés. Ils représentent une part importante des dépôts totaux en mercure dans l'Arctique.

Site	Etude	Valeurs de mercure total dans la neige de surface
Mer de Beaufort (gelée)	[Lu et al., 2001]	10 $ng.L^{-1}$ en janvier-février et 50 $ng.L^{-1}$ en mars-mai
Barrow	[Lindberg et al., 2002]	1 $ng.L^{-1}$ en janvier, 10 $ng.L^{-1}$ en mars, 70 $ng.L^{-1}$ début mai, 90 $ng.L^{-1}$ fin mai
Alert	[Steffen et al., 2002]	5 $ng.L^{-1}$ en hiver, 120 $ng.L^{-1}$ au printemps
Ny Alesund	[Dommergue et al., 2010a]	200 $ng.L^{-1}$ après AMDE

TABLE 1.4 – Evolution des concentrations en mercure total dans la neige de surface en différents sites arctiques soumis à des AMDEs

[Skov et al., 2004] estiment que 200 $t.an^{-1}$ de mercure se déposent dans l'Arctique, dont 110 $t.an^{-1}$ résultant d'AMDEs. [Ariya et al., 2004] obtiennent des valeurs de 225 $t.an^{-1}$ et 135 $t.an^{-1}$ respectivement.

Ce mercure divalent déposé peut alors être incorporé au manteau neigeux, ou réduit et réémis vers l'atmosphère. De forts flux d'émission de Hg^0 vers l'atmosphère ont ainsi été mesurés juste après des AMDEs (de l'ordre de la centaine de $ng.m^{-2}.h^{-1}$, [Ferrari et al., 2005], cf paragraphe 1.5.3.4). [Poulain et al., 2004] ont mesuré sur l'île de Cornwallis, Nunavut, Canada, que 92% du mercure divalent déposé était réémis vers l'atmosphère dans les 48 heures suivant l'AMDE. Une fraction du mercure déposé peut ainsi être conservée dans le manteau neigeux, puis réémise vers l'atmosphère au moment de la fonte, et ainsi expliquer les niveaux atmosphériques supérieurs à la moyenne observés pendant l'été ([Schroeder et al., 1998], figure 1.13 de ce manuscrit). Une partie de ce mercure peut également être transportée vers d'autres compartiments environnementaux (rivières, sols, océans) au moment de la fonte, et entrer au contact des écosystèmes.

Le mercure a donc deux voies d'entrée dans le manteau neigeux. Il peut être déposé sur la surface neigeuse via des dépôts de mercure divalent, ou, comme les autres gaz, circuler dans ce milieu poreux qu'est le manteau neigeux et y être soumis à des processus physiques et/ou chimiques. Avant de nous intéresser au détail de ces processus, il convient de considérer l'importance des caractéristiques physiques du manteau neigeux.

1.5.2 Rôle des caractéristiques physiques du manteau neigeux

La neige n'est pas un milieu statique. Au contraire, elle va évoluer thermodynamiquement en fonction des conditions de température et de pression, et connaître des changements structuraux. Il en résulte un métamorphisme de la neige, qui va influencer sur les processus chimiques et photochimiques intervenant dans la matrice neige [Dominé et al., 2007]. La thermodynamique se traduit également par l'existence d'une fine couche d'eau liquide (appelée Quasi Liquid Layer QLL) autour des grains de neige, même pour des températures négatives, afin de minimiser l'énergie de surface de ces grains [Döppenschmidt and Butt, 2000]. Bien que faisant intervenir un volume très faible, le rôle de cette couche pourrait être primordial, et permettre la dissolution et le transfert d'espèces ioniques, comme les ions Br^- , présentes dans les grains de neige [Jungwirth and Tobias, 2001]. Il pourrait en découler une chimie hétérogène particulièrement active au niveau de l'interface air-liquide. Il est néanmoins difficile d'étudier cette réactivité, et le rôle de la QLL dans les processus chimiques est mal caractérisé.

Outre l'existence de ce potentiel accélérateur chimique qu'est la QLL, des phénomènes d'adsorption et de désorption d'espèces gazeuses sur la surface des grains de neige est envisageable, ce qui aurait des conséquences sur les flux de mercure entre le manteau neigeux et l'atmosphère. Néanmoins, ces processus éventuels sont encore peu étudiés et peu connus (une étude, [Bartels-Rausch et al., 2002]).

1.5.3 Réactivité dans la neige : production et destruction de mercure élémentaire gazeux

En plus des phénomènes physiques vus précédemment, le manteau neigeux va être le siège de processus chimiques efficaces. Des mécanismes d'oxydo-réduction antagonistes vont ainsi exister, permettant l'oxydation de Hg^0 en $Hg(II)$, et la réduction concurrentielle de $Hg(II)$ en Hg^0 . Nous allons nous intéresser ici à ces différentes réactions.

1.5.3.1 Production de Hg^0 dans le manteau neigeux

Plusieurs études se sont attachées à mettre en évidence la production de Hg^0 au sein du manteau neigeux. Des observations ont ainsi été faites in-situ dans l'Arctique à Kuujjuarapik [Dommergue et al., 2003b], Station Nord [Ferrari et al., 2004b] et Ny Alesund [Ferrari et al., 2005], dans les Alpes [Faïn et al., 2007b] et en Antarctique. Le cas de l'Antarctique sera développé dans la partie 1.6.

En plus de ces observations de terrain, des expériences de laboratoire sont venues compléter ces observations, dans le but d'identifier les paramètres pilotant cette réduction, et les réactifs chimiques en jeu. Ces expériences d'incubation [Lalonde et al., 2002, Lalonde et al., 2003] et de chambre à flux [Dommergue et al., 2007, Faïn et al., 2007b], couplées à des mesures de terrain, mettent en évidence le rôle de l'irradiation solaire dans ces processus chimiques, ainsi que celui de la température de la neige. Cette réduction peut ainsi exister en absence de lumière, mais elle est fortement accélérée par des processus photo-induits, particulièrement sensibles aux courtes longueurs d'ondes (UV_A et UV_B). De plus, une température positive, entraînant la présence d'eau liquide dans la neige, va également accélérer cette production de Hg^0 .

1.5.3.2 Destruction de Hg^0 dans le manteau neigeux

L'air pouvant circuler librement dans le manteau neigeux poreux, une partie du Hg^0 atmosphérique va ainsi être incorporé dans l'air interstitiel de la neige, et pouvoir y être détruit par oxydation. Le manteau neigeux peut donc se comporter comme un puits de mercure du fait de ces processus chimiques, ceux-ci primant sur l'adsorption de Hg^0 sur les grains de neige [Bartels-Rausch et al., 2002, Ferrari et al., 2004a].

Ceci a pu être observé en région polaire dans des sites côtiers arctiques [Ferrari et al., 2004b, Ferrari et al., 2005], antarctiques [Brooks et al., 2008b] et sur les calottes polaires groenlandaises [Faïn, 2007] et antarctique [Brooks et al., 2008a], mais jamais sous les latitudes tempérées. Cette oxydation semble être photosensible : [Ferrari et al., 2004b] et [Ferrari et al., 2005] observent la destruction de Hg^0 dans la zone de pénétration de la lumière, soient les 50 premiers centimètres du manteau neigeux [King and Simpson, 2001], à Station Nord et Ny Alesund respectivement, avec une forte corrélation avec l'irradiation solaire. Toutefois, la lumière n'est pas nécessaire à cette oxydation : [Dommergue et al., 2003b] mettent en évidence la destruction de Hg^0 à la surface de la neige en absence de lumière à Kuujjuarapik, ainsi qu'à un mètre de profondeur, là où la photochimie n'est plus possible. [Ferrari et al., 2004a] font des observations semblables à Station Nord.

Les corrélations entre irradiation solaire et concentrations en Hg^0 dans l'air interstitiel impliquent une oxydation extrêmement rapide. Les mécanismes proposés pour expliquer cette photo-oxydation sont proches de ceux avancés pour expliquer les AMDEs (cf paragraphe 1.4.2), et font intervenir des radicaux halogénés ($Br\cdot$, $BrO\cdot$ en particulier). Cette hypothèse est renforcée par l'observation de destruction d'ozone O_3 dans l'air interstitiel du manteau neigeux à Alert [Albert et al., 2002] et Summit [Helmig et al.,

2007]. De plus, [Foster et al., 2001] ont montré que le manteau neigeux polaire se comporte comme une source importante de Br_2 au retour du soleil après la nuit polaire. Ils ont ainsi mesuré des concentrations de 25 ppt à Alert au lever du jour. Br_2 est alors facilement photolysé en radicaux $Br\cdot$. Il s'ensuit alors une oxydation de Hg^0 , pouvant être favorisée par des réactions de surface, comme nous l'avons vu au paragraphe 1.5.2.

Cette hypothèse est également appuyée par la non-observation de cette oxydation sous nos latitudes [Faïn et al., 2007b, Lalonde et al., 2003]. La neige y est en effet très faiblement chargée en ions halogénés. Des expériences d'incubation [Lalonde et al., 2003] ont montré qu'en dopant des neiges tempérées en ions Cl^- , l'oxydation devient possible, ce qui tend à montrer le rôle des halogènes dans ce phénomène.

En revanche, à notre connaissance, aucun mécanisme n'a été proposé pour expliquer les observations d'oxydation de Hg^0 en absence de lumière.

1.5.3.3 Équilibre entre oxydation et réduction dans le manteau neigeux

Nous venons de voir que réduction (paragraphe 1.5.3.1) et oxydation (paragraphe 1.5.3.2) coexistent au sein du manteau neigeux. Il s'ensuit un équilibre chimique, qui va être régi par l'ensemble des paramètres physiques et chimiques pilotant l'oxydation et la réduction. Compte tenu du grand nombre de ces paramètres, l'étude de cet équilibre est particulièrement complexe, et les observations très différentes d'un site à l'autre. Cet équilibre pourra ainsi être déplacé suivant l'irradiation, la température de la neige et sa composition chimique, et la production ou la destruction pourra primer selon les conditions. Cet équilibre est représenté sur la figure 1.17.

[Faïn, 2007] proposent une synthèse de trois études de la réactivité du mercure dans la neige afin d'évaluer l'importance des différents paramètres influant sur le déplacement de cet équilibre d'oxydoréduction au sein du manteau neigeux. Ils rapportent ainsi des résultats obtenus, en dehors des périodes d'AMDE, en région polaire arctique (Station Nord, Greenland, [Ferrari et al., 2004b], sub-arctique (Kuujuarapik, Québec, Canada, [Domergue et al., 2003b] et en région alpine (Col de Porte, Alpes, France, [Faïn et al., 2007b]). La figure 1.18 présente les résultats obtenus par la mesure de concentration de Hg^0 , à 40 cm de profondeur, dans l'air interstitiel de la neige. La ligne discontinue rouge est la valeur de la concentration atmosphérique de Hg^0 , et les zones jaunes montrent les périodes d'irradiation solaire. Les caractéristiques environnementales y sont également reportées, afin d'évaluer leur impact, ainsi que le bilan d'équilibre, en terme de production et destruction.

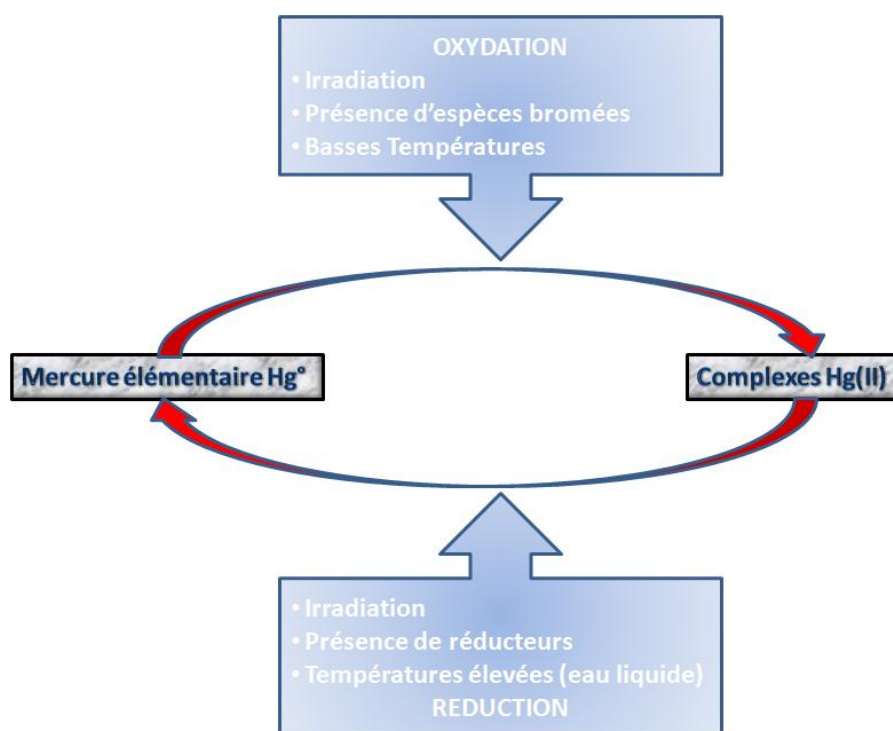


FIGURE 1.17 – Représentation schématique des paramètres gouvernant la compétition entre processus d'oxydation et de réduction dans les manteaux neigeux)

Intéressons-nous au rôle de ces divers paramètres :

L'irradiation L'observation de cycles journaliers sur ces trois sites confirme l'existence et la prépondérance des processus photochimiques sur les processus nocturnes. Néanmoins, l'impact de cette irradiation sur l'équilibre chimique est variable : la production de Hg^0 dans l'air interstitiel est corrélée à l'irradiation à Kuujjuarapik et au col de Porte, mais anti-corrélée à Station Nord. La photochimie va donc piloter à la fois l'oxydation et la réduction.

Il est toutefois possible que les réactions nocturnes soient les conséquences de réactions diurnes, qui peuvent photo-induire des espèces au temps de vie suffisamment long pour qu'elles puissent réagir une fois la nuit tombée. Cette hypothèse est renforcée par les expériences d'incubation de [Lalonde et al., 2003], ainsi que par les observations de [Ferrari et al., 2004a], qui montrent une production nocturne de Hg^0 à la surface du manteau neigeux, mais pas à un mètre de profondeur, là où la lumière ne pénètre plus.

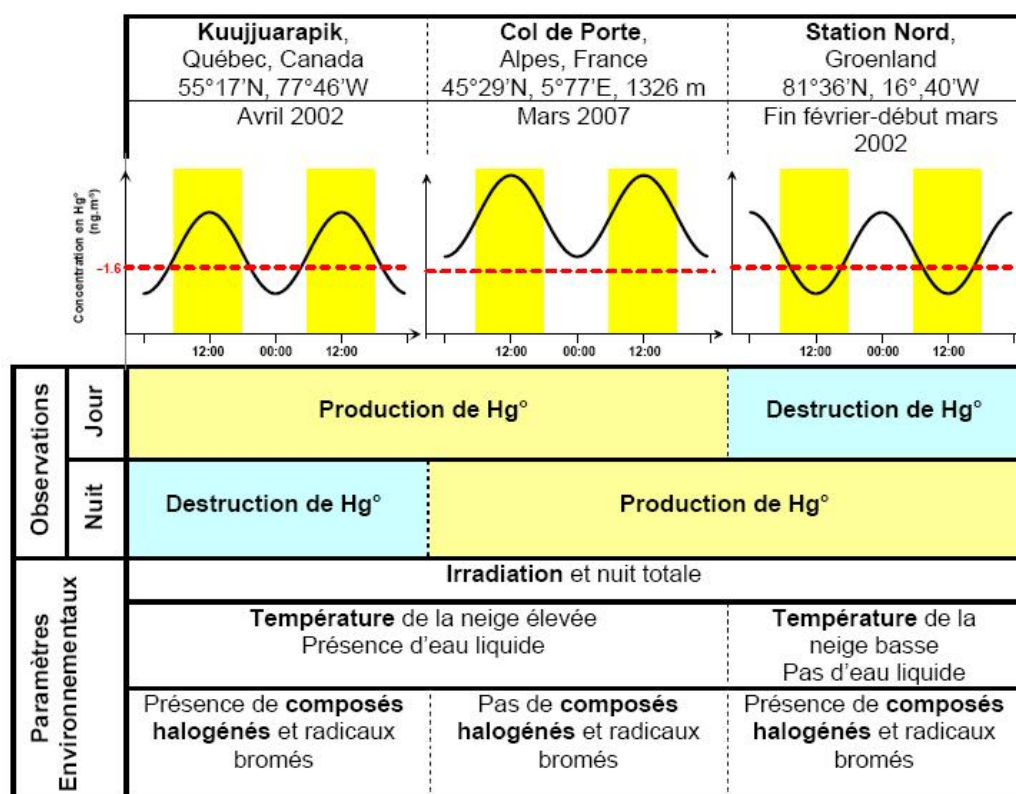


FIGURE 1.18 – Production et destruction de Hg^0 dans l'air interstitiel de trois manteaux neigeux à des latitudes arctique (Station Nord, $82^{\circ}N$), sub-arctique (Kuujjuarapik, $55^{\circ}N$) et tempérée (Col de Porte, $45^{\circ}N$) : description schématique des observations et mise en relation avec certains paramètres environnementaux, d'après [Faïn, 2007]

La composition chimique de la neige Comme nous l'avons mentionné au paragraphe 1.5.3.2, la destruction de Hg^0 dans l'air interstitiel de la neige a été observée en région polaire, et sur des sites proches des influences marines, mais jamais sur des sites aux latitudes tempérées. On observe ainsi de la destruction à Station Nord et Kuujjuarapik, mais pas au col de Porte, où les niveaux de Hg^0 dans le manteau neigeux sont toujours supérieurs aux niveaux atmosphériques. Le rôle des radicaux halogénés dans cet équilibre d'oxydoréduction semble de première importance.

Le rôle de la température Une autre différence importante entre ces trois sites est la température de l'atmosphère et de la neige. Celle-ci peut en effet être positive au col de Porte et à Kuujjuarapik, mais reste très fortement négative à Station Nord, où la production de mercure est anti-corrélée à l'irradiation. Des températures supérieures à $0^{\circ}C$

peuvent entraîner une fonte partielle du manteau neigeux, et donc la présence d'eau liquide en son sein. Ceci pourrait favoriser la production de Hg^0 , en particulier aux heures les plus chaudes de la journée. Au contraire, les neiges froides de Station Nord montrent une destruction maximale de Hg^0 quand l'irradiation est maximale. [Tarasick and Bottenheim, 2002] montrent que les neiges froides ($\approx -20^{\circ}C$) vont favoriser l'émission de Br_2 au sein du manteau. Au plus fort de la journée, la photolyse de Br_2 va produire des radicaux $Br\cdot$, lesquels vont pouvoir oxyder Hg^0 par des processus efficaces et très rapides (cf paragraphe 1.5.3.2). Cette hypothèse est cohérente avec les observations faites à Station Nord.

1.5.3.4 Réactivité du mercure dans le manteau neigeux et flux à l'interface air-neige

Comme nous l'avons déjà mentionné, ces réactions d'oxydoréduction au sein du manteau neigeux vont induire des gradients de concentration entre l'air interstitiel de la neige et l'atmosphère, et donc donner naissance à des flux diffusifs. De plus, des processus photochimiques à la surface de la neige vont également avoir un impact sur ces flux.

[Mason and Sheu, 2002] rapportent 3,6 kilotonnes de dépôt annuel de mercure sur les sols terrestres. Rapportés aux 150 000 000 de km^2 de la surface terrestre, ceci correspond à un flux moyen de $2,7 \text{ pg.m}^{-2}.h^{-1}$, de l'atmosphère vers le sol. En zone polaire, des flux beaucoup plus importants peuvent être mesurés.

[Ferrari et al., 2004b] mesurent des flux de l'ordre de quelques $\text{pg.m}^{-2}.h^{-1}$ dus aux processus chimiques de destruction nocturne de Hg^0 à Station Nord. En revanche, les flux d'émission dus à la photo-production de Hg^0 dans les couches de surface engendrent des flux de l'ordre de plusieurs $\text{ng.m}^{-2}.h^{-1}$, de la neige vers l'atmosphère dans l'Arctique [Schroeder, 2003] et en Antarctique [Brooks et al., 2008a]. Dans une période post AMDE, ces flux peuvent atteindre plusieurs centaines de $\text{ng.m}^{-2}.h^{-1}$ [Ferrari et al., 2005], résultant de la photo-réduction de mercure divalent préalablement déposé sur la surface neigeuse (cf paragraphe 1.4.2).

1.5.3.5 Le cas des calottes antarctiques et groenlandaises

La réactivité du mercure sur les calottes de l'Antarctique et du Groenland a encore été peu étudiée. Les travaux de [Faïn et al., 2007a] à Summit, Groenland et de [Brooks et al., 2008a] à Pôle Sud, Antarctique suggèrent une réactivité particulièrement importante du mercure dans les premiers mètres

du manteau neigeux. L'ampleur des surfaces de ces deux calottes (≈ 14 millions de km^2 pour l'Antarctique, et $\approx 2,2$ millions de km^2 pour le Groenland, soit 11% de la surface totale des terres émergées) implique donc une influence non négligeable sur le cycle du mercure à l'échelle de la planète.

[Brooks et al., 2008a] montrent une production élevée de Hg^0 à la surface du manteau neigeux. Nous reviendrons au paragraphe 1.6 sur cette réactivité en Antarctique.

Sur le site de Summit, [Faïn et al., 2007a] observent une production de Hg^0 dans les deux premiers mètres du manteau neigeux à l'été 2005 (juillet) et une destruction de Hg^0 jusqu'à 3 mètres de profondeur au printemps 2006 (fin mai-début juin). Ces résultats sont reportés sur la figure 1.19.

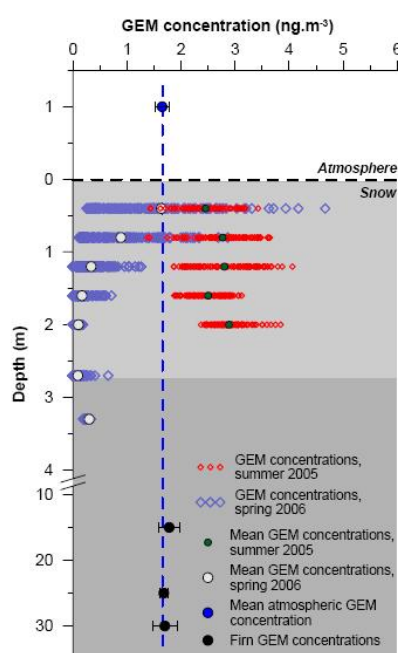


FIGURE 1.19 – Production et destruction de Hg^0 dans l'air interstitiel du manteau neigeux de Summit, d'après [Faïn et al., 2007a]

La destruction de Hg^0 dans l'air interstitiel au printemps peut être rapprochée de celle observée en région côtière froide dans les sites arctiques (Station Nord, Groenland, [Ferrari et al., 2004a]). Les températures étant basses, la neige peut se comporter comme une source de Br_2 , puis de radicaux $Br\cdot$ photolysés. Il s'ensuit alors une oxydation de Hg^0 selon le mécanisme proposé par [Lindberg et al., 2002] (cf paragraphe 1.4.2.2). Comme à Station Nord, les niveaux maximums de Hg^0 sont anticorrélés à l'irradiation.

Pour expliquer la production de Hg^0 pendant l'été, [Faïn et al., 2007a] suggèrent une influence de la température, qui peut, comme nous l'avons vu au paragraphe 1.5.3.1, favoriser la réduction des formes oxydées de mercure en mercure élémentaire gazeux Hg^0 . Là aussi, les maxima de Hg^0 sont anti-corrélés avec l'irradiation.

Deux comportements antagonistes semblent ainsi exister à Summit selon la période de l'année, et l'équilibre entre oxydation et réduction dans le manteau neigeux semble être déplacé. Ces phénomènes ne sont pas encore parfaitement compris, et il semble nécessaire d'entreprendre un suivi annuel afin de les quantifier précisément.

1.5.3.6 Bilan et perspectives

La réactivité du mercure dans les manteaux neigeux apparaît ainsi complexe, car régie par de nombreux paramètres. Des études nombreuses et complémentaires, couplées à des mesures d'autres espèces, sont nécessaires pour accroître notre connaissance de cette réactivité, ainsi que pour quantifier les déplacements des équilibres chimiques. En outre, la réactivité des zones centrales antarctique et groenlandaise apparaît complexe, et elle a encore été très peu étudiée, bien que son impact sur le bilan global du cycle du mercure puisse être considérable.

1.6 Le mercure en Antarctique

Nous venons de voir au paragraphe 1.5 le rôle primordial de la présence du manteau neigeux sur le cycle du mercure. A lui seul, le continent Antarctique représente plus de 70% de la surface neigeuse terrestre. Son impact est donc considérable. Néanmoins, la réactivité du mercure sur ce continent est encore peu étudiée, et la majorité des études se sont attachées à étudier la réactivité du mercure en région côtière. De plus, il semble que les modèles (cf [Selin et al., 2007]) sous-estiment cet impact. Enfin, l'utilisation de l'immense archive glaciaire qu'est l'Antarctique dans une perspective paléo-environnementale requiert une bonne compréhension des processus de dépôt et de surface. L'étude du cycle du mercure sur un site antarctique étant un axe de recherche majeur développé dans cet exposé, il convient de dresser un état de l'art des connaissances. Le continent antarctique est de plus soumis à des processus physiques atmosphériques uniques, nécessaires à l'interprétation des mesures des espèces chimiques. Nous allons donc également nous intéresser au fonctionnement de ces phénomènes.

1.6.1 Le mercure et sa réactivité en Antarctique

1.6.1.1 Le mercure atmosphérique en Antarctique

De par sa situation géographique et sa topographie, le continent antarctique est un lieu d'étude unique. Dépeuplé, et situé loin des sources d'émissions, il est en outre isolé naturellement par l'existence d'un vortex circumpolaire (cf paragraphe 1.6.3). Ceci impose aux espèces un temps de vie long avant de rejoindre ces latitudes élevées. Bien que situé loin des sources, et que les températures y soient les plus basses de la planète, le continent antarctique est marqué par une chimie très active, et très différente entre les côtes, soumises à une influence marine et donc de forts niveaux d'halogénés, et le vaste plateau antarctique, d'altitude élevée (souvent > 2500 mètres), qui devient une immense zone oxydante pendant l'été austral (présence de forts niveaux de $OH\cdot$, O_3 , HO_2 cf [Eisele et al., 2008]).

Malgré son impact potentiellement important, le continent antarctique est encore fort méconnu pour le mercure. Peu d'études s'y sont intéressées. La figure 1.20 dresse un état des lieux des mesures de mercure atmosphériques (Hg^0 ou TGM) effectuées en Antarctique, ainsi que leur localisation géographique.

Il en ressort des niveaux sensiblement plus bas (autour de $1,0 \text{ ng.m}^{-3}$ en moyenne sur les côtes, [Dommergue et al., 2010b]) que dans l'hémisphère nord ($1,7 \text{ ng.m}^{-3}$ en moyenne, [Ebinghaus et al., 2002b]), dans l'Arctique ($1,5 - 1,6 \text{ ng.m}^{-3}$ en moyenne à Alert, Canada, [Steffen et al., 2005]) ou même que la moyenne de l'hémisphère sud ($1,2 \text{ ng.m}^{-3}$ [Slemr et al., 2003]).

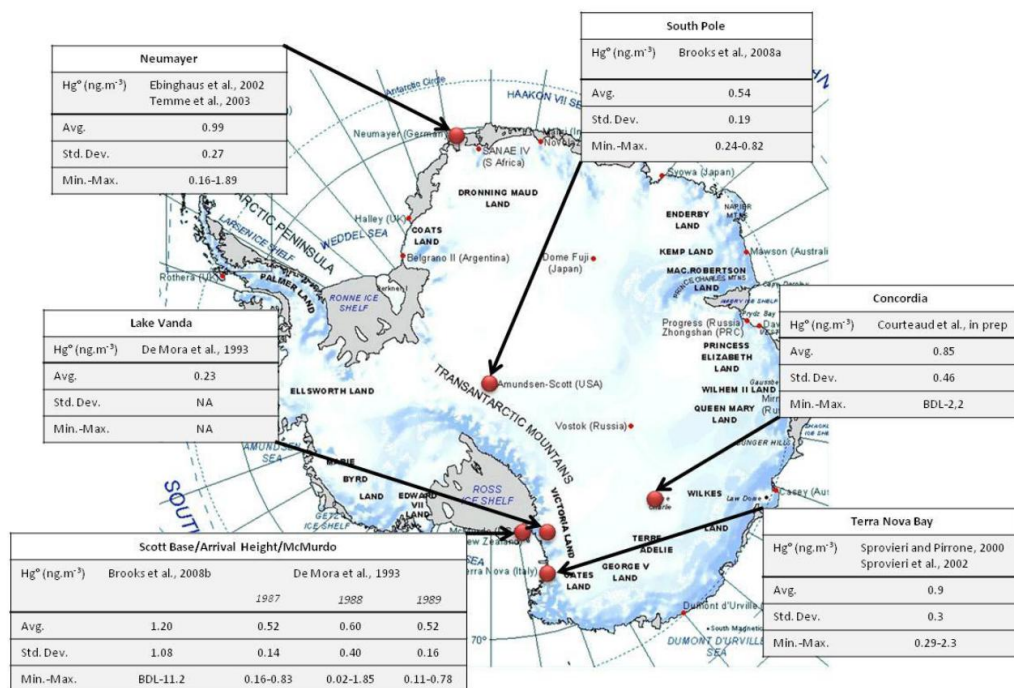


FIGURE 1.20 – Mesures de mercure gazeux atmosphérique en Antarctique, et leur localisation, d’après [Dommergue et al., 2010b]

Ces niveaux peuvent être expliqués par l’éloignement des sources, mais également par la réactivité du mercure sur le continent antarctique. Les observations étant très différentes, il convient de distinguer le cas des régions côtières de celui du plateau central.

1.6.1.2 La réactivité du mercure en région côtière antarctique

Plusieurs études menées en régions côtières démontrent certaines similitudes entre la réactivité du mercure sur les côtes arctiques et antarctiques. En particulier, des phénomènes d’AMDEs ont été observés au début du printemps austral, au retour du soleil (d’août à octobre), à Neumayer [Ebinghaus et al., 2002a], Terra Nova Bay [Sprovieri et al., 2002] et McMurdo [Brooks et al., 2008b]. Les conditions de ces observations sont semblables à celles rencontrées en période d’AMDEs dans l’Arctique : latitudes élevées, retour du soleil après la nuit polaire, zone côtière avec présence de forts niveaux de radicaux halogénés ($Br\cdot$, $BrO\cdot$, pouvant être dus à la fonte de la glace de mer, [Kaleschke et al., 2004, Jones et al., 2006]), et simultanéité avec des déplétions d’ozone (LOE). Les mécanismes proposés sont donc semblables à ceux évoqués pour les AMDEs arctiques (cf paragraphe 1.4.2.2, [Lindberg et al., 2002]. Comme dans l’Arctique, les mesures satellitaires de BrO

[Richter et al., 1998] viennent appuyer cette hypothèse. Il s'ensuit la formation d'espèces mercurielles RGM et PM, qui vont rapidement se déposer sur le manteau neigeux, puis être en partie réémises. Les processus sont là aussi semblables à ceux développés dans la partie 1.4.2.2, nous n'y reviendrons pas.

Plus tard dans la saison (fin du printemps et été), d'autres observations sont faites, sensiblement différentes. [Sprovieri et al., 2002] à Terra Nova Bay et [Temme et al., 2003a] à Neumayer mesurent de hauts niveaux de RGM ($\geq 300 \text{ pg.m}^{-3}$) sans déplétion simultanée d'ozone et de mercure. Ces niveaux sont très supérieurs aux niveaux atmosphériques loin des sources ($\approx 50 \text{ pg.m}^{-3}$, [Lindberg and Stratton, 1998]) et sont à rapprocher de ceux observés à proximité directe des sources d'émissions anthropiques. L'absence de corrélation, voire l'anticorrélation, entre Hg^0 et O_3 , implique des processus chimiques différents de ceux observés au début du printemps. [Temme et al., 2003a] proposent une oxydation préalable de Hg^0 sur le plateau antarctique par des radicaux $\text{OH}\cdot$ ou HO_2 , puis un transport de cette masse d'air appauvrie en Hg^0 et enrichie en RGM/PM jusque sur les côtes. Le plateau antarctique est caractérisé pendant l'été par des niveaux de NO et de NO_2 particulièrement élevés, qui conduisent à la formation d'ozone [Legrand et al., 2009]. Cette hypothèse permettrait donc d'expliquer à la fois les niveaux élevés de RGM et de O_3 , et les niveaux bas de Hg^0 . Cette hypothèse semble confirmée par les mesures sur le plateau antarctique, comme nous le verrons au paragraphe 1.6.1.3. Ce phénomène ne peut pas intervenir au printemps, car les concentrations de ces espèces oxydantes ne sont pas alors très importantes. Ce n'est que vers janvier-février que le caractère oxydant du plateau antarctique devient prépondérant [Davis et al., 2008]. Là aussi, ces fortes concentrations en RGM entraînent des dépôts importants à la surface du manteau neigeux. [Brooks et al., 2008b] rapportent des niveaux en mercure total Hg_T entre 40 et 430 ng.L^{-1} dans la neige de surface.

La figure 1.21 montre deux séries de mesures de mercure gazeux (TGM) à la station Neumayer. La première, effectuée en août 2000 par [Ebinghaus et al., 2002a], fait apparaître clairement des épisodes d'AMDE, et des corrélations marquées avec l'ozone. La seconde, en janvier 2001 par [Temme et al., 2003a], montre de fortes variations des concentrations de TGM et Hg^0 , mais non corrélées avec les variations d'ozone, et même anticorrélées parfois. Cette dernière série de mesure fait également apparaître de fortes concentrations de RGM, sans déplétion d'ozone.

1.6.1.3 La réactivité du mercure sur le plateau antarctique

La réactivité du mercure sur le continent antarctique a été encore moins étudiée que sur les zones côtières. Pourtant, cette réactivité apparaît sensiblement différente de celle observée en région côtière, du fait de l'éloignement de

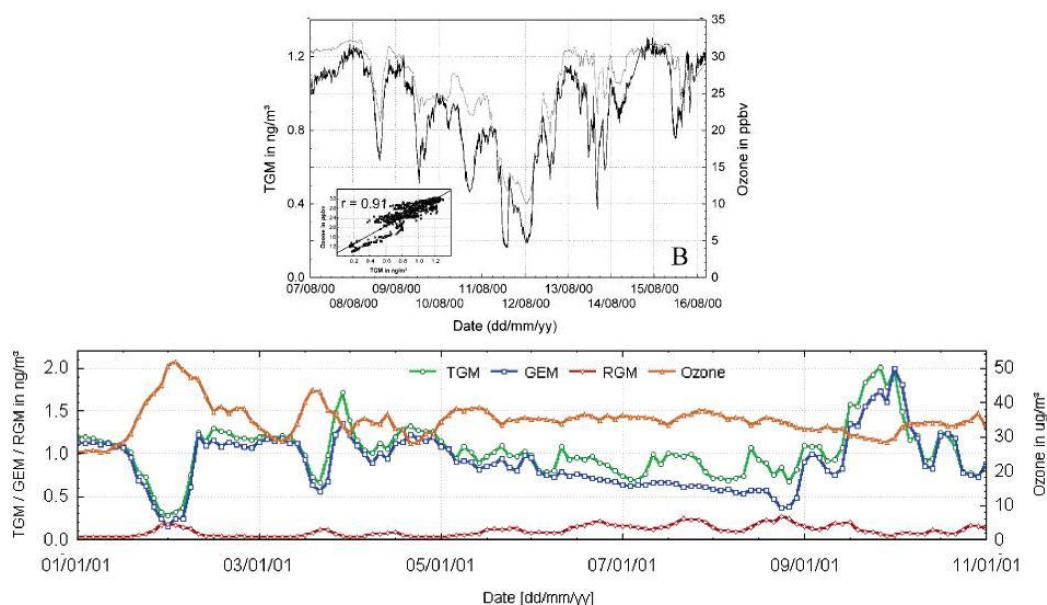


FIGURE 1.21 – Mesures de Hg^0 et TGM à la station Neumayer, Antarctique, au printemps et en été, et les corrélations, non corrélations ou anticorrélations avec l’ozone, d’après [Ebinghaus et al., 2002a] et [Temme et al., 2003a]

l’influence marine, et de la haute altitude du plateau antarctique, et le cycle du mercure ne sera pas soumis à la forte influence des radicaux halogénés. Des mesures de formes oxydées de mercure à Pôle Sud montrent néanmoins des niveaux très élevés de PM (jusqu’à 150 pg.m^{-3} entre novembre et janvier, [Arimoto et al., 2004]).

A Pôle Sud également, [Brooks et al., 2008a] effectuent diverses mesures dans l’air et dans la neige. Ils montrent ainsi des niveaux très élevés de $Hg(II)$ dans l’atmosphère (RGM et PM, jusqu’à plus de 1000 pg.m^{-3}) au plus fort de l’été (janvier, février principalement), mais des niveaux très bas en l’absence de lumière, impliquant une influence de l’irradiation dans ces observations. Ces forts niveaux de RGM et PM ne sont toutefois pas corrélés directement à l’irradiation, puisque le printemps n’est pas marqué par ces fortes concentrations, comme on peut le voir sur la figure 1.22. En revanche, ces maxima sont obtenus au moment où les concentrations en espèces oxydantes ($OH\cdot$, HO_2 , NO_x) sont maximales [Davis et al., 2008].

[Brooks et al., 2008a] mesurent également des niveaux très élevés en Hg_T dans la neige de surface (jusqu’à 200 ng.L^{-1}), mais beaucoup plus faibles dès qu’on descend dans le manteau neigeux ($\approx 10 \text{ ng.L}^{-1}$), comme on peut le voir sur la figure 1.22. Ceci peut s’expliquer par un dépôt de surface résultant des forts niveaux d’espèces mercurielles oxydées atmosphériques, facilement déposées. Il s’ensuit une photoréduction à la surface de cette neige, confirmée

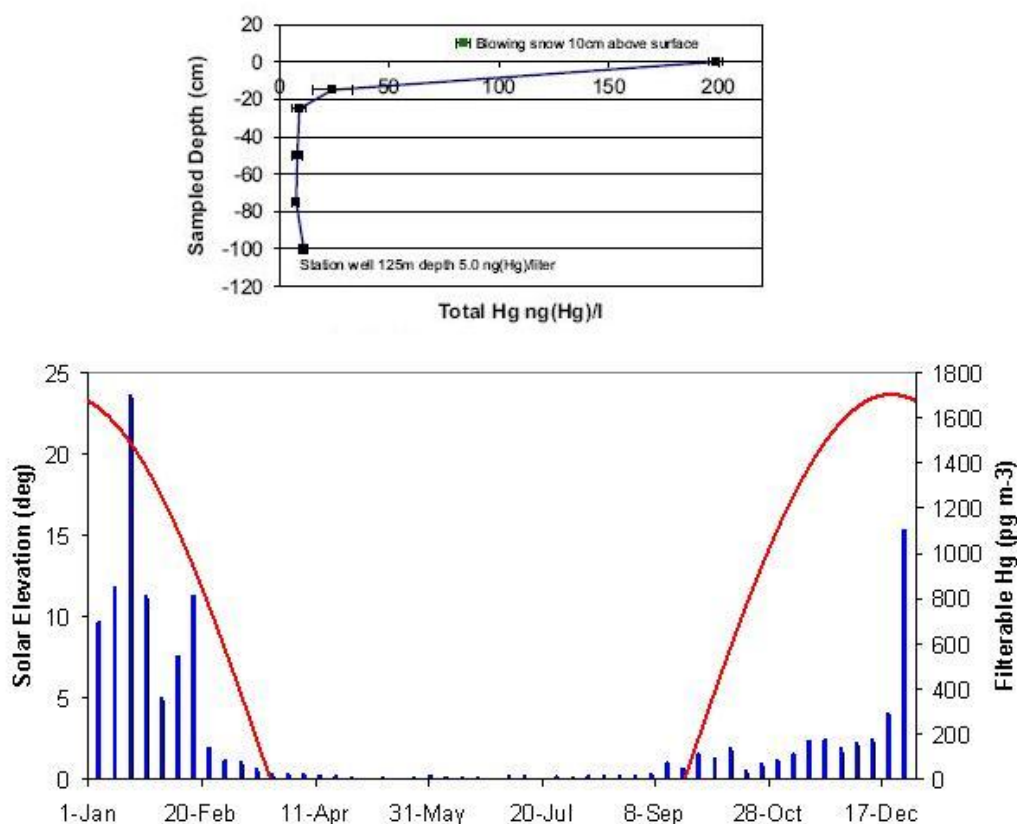


FIGURE 1.22 – Evolution de la concentration en mercure total Hg_T en fonction de la profondeur dans la neige. Et évolution des concentrations en mercure filtrable dans la neige de surface en fonction de la période de l'année, d'après [Brooks et al., 2008a]

par des niveaux de Hg^0 élevés mesurés dans l'air interstitiel de la neige près de la surface ($\approx 3 \text{ ng.m}^{-3}$). [Brooks et al., 2008a] quantifie ces dépôts et ces réémissions par des calculs de flux. Il en résulte un flux de l'atmosphère vers la neige de $-10,8 \text{ ng.m}^{-2}.h^{-1}$ et un flux de la neige vers l'atmosphère de $8,1 \text{ ng.m}^{-2}.h^{-1}$. Ces valeurs sont supérieures à celles observées dans l'arctique hors période d'AMDE (cf paragraphe 1.5.3, [Ferrari et al., 2004b]).

Enfin, [Brooks et al., 2008a] estiment le dépôt total annuel sur la surface du plateau Antarctique à 600 tonnes, dont 10%, soit 60 tonnes, seraient conservés dans le manteau neigeux. Ces valeurs sont à comparer aux 3600 tonnes de dépôts terrestres annuels (cf paragraphe 1.2.1, [Mason and Sheu, 2002]), soit 17% des dépôts totaux terrestres.

Néanmoins, le cycle du mercure sur le plateau antarctique est encore mal connu. En particulier, il semble qu'il soit un lieu d'oxydation important pour

le mercure élémentaire gazeux, mais les mécanismes chimiques, comme la nature des espèces oxydantes, sont peu renseignés, que ce soit pour la réactivité atmosphérique ou la réactivité dans le manteau neigeux. En outre, l'impact de l'irradiation n'est pas renseigné. Ceci constitue donc un vaste champ d'étude, avec des perspectives primordiales pour la compréhension du cycle du mercure à l'échelle planétaire.

1.6.2 Le site de Dome C

L'Antarctique de l'Est est constitué d'une série de dômes, de très faibles pentes, constituant un immense plateau glaciaire. Nous verrons l'influence de ces dômes sur la météorologie antarctique au paragraphe 1.6.3. Ils possèdent en outre un intérêt paléoclimatique et paléoenvironnemental maximal, du fait de conditions d'écoulement et d'accumulation propices à l'obtention de glace très ancienne. Parmi ces dômes, celui de Dôme C a été exploité lors du forage EPICA, qui a permis de battre des records en matière d'âge de l'air piégé dans la glace (800 000 ans, [Louergue et al., 2008]). Le nêvé de Dôme C a également été étudié pour divers gaz [Bräunlich et al., 2001].

Dôme C est situé aux coordonnées ($75^{\circ}S$, $123^{\circ}E$) (cf figure 1.20), à une altitude de 3233 mètres, et la température moyenne annuelle est de $-51,7^{\circ}C$. L'accumulation annuelle est de l'ordre de 2 centimètres par an. La station Concordia a été établie sur le site de Dôme C, et est utilisée toute l'année, entre autres, pour des campagnes de mesures d'espèces chimiques variées.

La perspective paléoenvironnementale, ainsi que l'existence d'une base exploitée toute l'année, rendent ce site particulièrement intéressant pour y entreprendre des campagnes de mesure en mercure. Les mesures conjointes d'autres espèces (Ozone, nitrates, etc.) peuvent également s'avérer utile dans la compréhension des mesures de mercure. Sa situation au coeur du plateau antarctique doit permettre d'obtenir de nouvelles informations sur la réactivité du mercure dans cette région. Un autre intérêt de ce site est l'existence de cycles d'irradiation diurnes, ce qui n'est pas le cas à Pôle Sud, où la seule étude du mercure en zone centrale antarctique a été entreprise [Brooks et al., 2008a]. Cette étude doit donc permettre également de mesurer l'influence de l'irradiation sur le cycle du mercure sur la calotte antarctique.

Nous proposerons une étude de cette réactivité au chapitre 4, effectuée sur le site de Dôme C, ainsi que les conséquences dans une perspective d'étude paléoenvironnementale au chapitre 5.

1.6.3 Phénomènes physiques atmosphériques en Antarctique et conséquences sur les observations chimiques

Malgré son image de grand continent glacé, l'Antarctique est ainsi le siège d'une chimie active. Il va de plus être caractérisé par des phénomènes atmosphériques atypiques qu'il convient de connaître et prendre en compte pour pouvoir interpréter les mesures atmosphériques. A grande échelle, le vortex polaire va influencer sur la circulation atmosphérique et l'arrivée des masses d'air sur le plateau antarctique. A l'échelle locale, les oscillations diurnes de la couche de surface vont influencer sur le mélange atmosphérique par turbulence.

1.6.3.1 Le vortex polaire et son influence sur les arrivées de masses d'air

Nous avons vu que l'Antarctique est constitué essentiellement d'un immense plateau polaire, recouvert de quelques milliers de mètres de glace, et de dômes à la pente très peu marquée. Cette pente va cependant jouer un rôle fondamental dans la circulation atmosphérique antarctique.

La couche de surface antarctique est marquée par une forte inversion de température, en particulier en hiver (nous y reviendrons au paragraphe 1.6.3.2). Il en résulte une densification de cette couche près de la surface, et donc un entraînement vers le bas du fait de la pente. Ces vents sont appelés catabatiques, et sont prépondérants devant les vents engendrés par la force de Coriolis ou la rugosité de la surface [James, 1989]. Ils seront d'autant plus forts que l'inversion de température est grande, c'est-à-dire en hiver, et que la pente est marquée, c'est-à-dire près des côtes.

Ces vents catabatiques vont donc drainer l'ensemble de l'air de la couche limite vers les côtes, et engendrer un retour d'air vers le sud dans la troposphère, comme représenté sur la figure 1.23. Le continent antarctique sera donc marqué par une advection d'air préalablement transporté.

L'hiver est caractérisé par l'existence d'un vortex circumpolaire qui va isoler le continent antarctique des arrivées de masses d'air extérieures [James, 1989]. Avec la nuit polaire, il va en effet exister un fort gradient thermique entre la stratosphère des hautes et des moyennes latitudes, responsable de cet isolement. Ce vortex circumpolaire va disparaître avec le retour du jour, mais il convient de prendre en compte ce long isolement dans les interprétations environnementales.

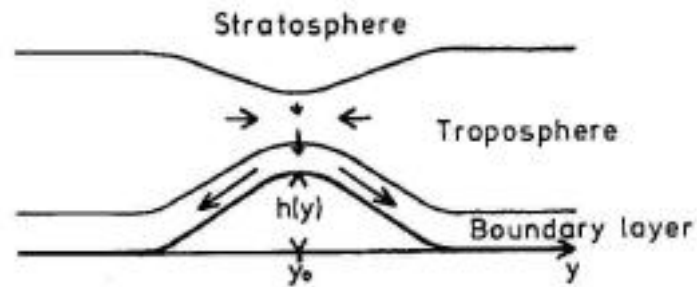
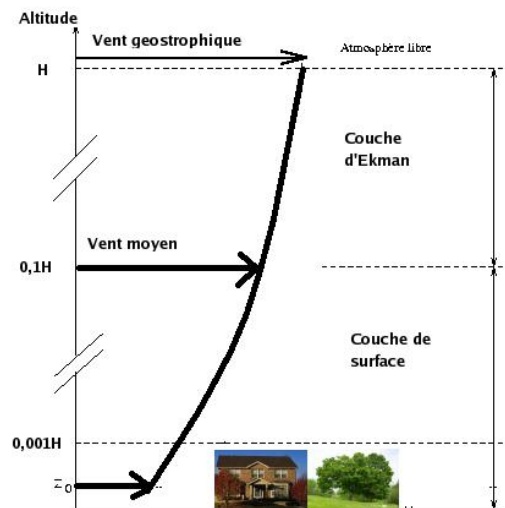


FIGURE 1.23 – Représentation schématique du drainage d'air en Antarctique, d'après [James, 1989]

1.6.3.2 L'influence de la couche limite atmosphérique

1.6.3.2.1 Quelques généralités D'un point de vue dynamique, l'atmosphère est constituée de plusieurs couches. La figure 1.24 représente schématiquement ces différentes couches.

COUCHE LIMITE ATMOSPHERIQUE



$H =$ HAUTEUR DE LA COUCHE

FIGURE 1.24 – Représentation schématique des différentes couches de la couche limite atmosphérique

La partie supérieure est constituée de la troposphère libre, où les effets de surface ne se font pas sentir, et où la circulation de l'air est régie par des phénomènes à grande échelle. En dessous se trouve la couche limite atmosphérique, marquée par des effets de la surface (friction, effets thermiques) ayant une influence à des échelles de temps de l'ordre de la journée [Stull, 1988].

Elle est caractérisée par un transport turbulent, et des flux associés de chaleur, de moment et de matière. Ces phénomènes de turbulence vont résulter à la fois de la convection thermique, et de la turbulence mécanique (c'est-à-dire engendrée par les vents).

Cette couche limite atmosphérique est constituée elle-même de deux couches distinctes. La partie supérieure de cette couche limite est appelée couche d'Ekman. Les flux d'air dans cette couche sont peu sensibles à la nature de la surface, mais sont fortement influencés par la force de Coriolis résultant de la rotation terrestre. La partie inférieure, appelée couche de surface, est au contraire particulièrement sensible à la nature de la surface, mais peu à la force de Coriolis. Il en résulte une différence essentielle entre ces deux couches : les flux turbulents (de chaleur, quantité de mouvement,..) sont uniformes dans la couche de surface, mais pas dans la couche d'Ekman, qui sera une couche de mélange. La couche de surface représente environ 10% de la couche limite atmosphérique [Stull, 1988].

Les mesures de chimie atmosphérique vont donc être fortement soumises à ces phénomènes de mélanges turbulents dans la couche limite, auxquels vont s'ajouter des arrivées de masses d'air d'origines différentes. Pour interpréter convenablement des mesures de Hg^0 dans l'atmosphère, il faut de fait prendre en compte l'ensemble de ces paramètres, ce qui rend l'étude complexe.

Il faut donc quantifier ce mélange turbulent dans la couche limite, et pour cela connaître son fonctionnement. Cette quantification sera effectuée à l'aide du modèle MAR (Modèle Atmosphérique Régional), qui est un modèle tridimensionnel de circulation atmosphérique méso-échelle prenant en compte la singularité des zones polaires. Ce modèle est décrit par [Gallée and Schayes, 1994] et son fonctionnement sera résumé au chapitre 2, mais avant cela, nous allons nous intéresser qualitativement à l'évolution journalière de cette couche limite. En cela, le plateau antarctique, et en particulier le site de Dôme C, fait apparaître un comportement singulier.

1.6.3.2.2 L'évolution de la hauteur de la couche limite Selon le gradient vertical de température, la couche limite pourra être stable ou instable. Une couche limite instable est marquée par un gradient de concentration né-

gatif sur toute la hauteur de la couche, alors qu'une couche limite stable est caractérisée par une inversion de température qui va stabiliser la couche de surface. Ces deux cas sont représentés sur la figure 1.25.

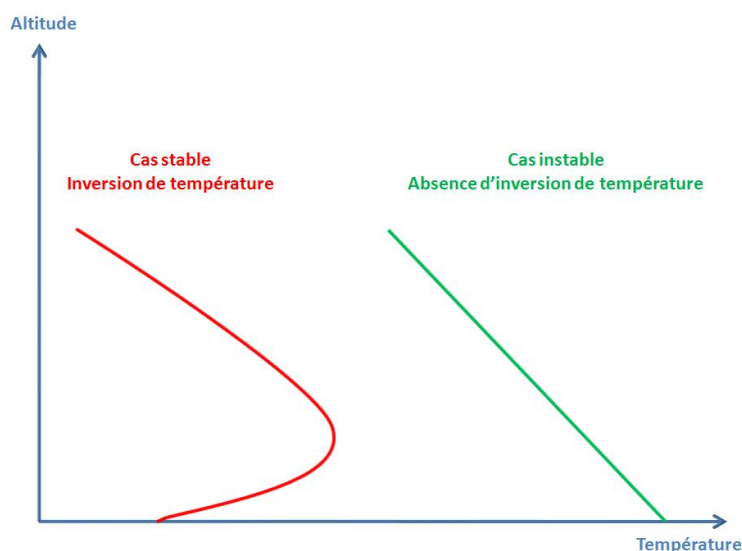


FIGURE 1.25 – Profils verticaux de températures correspondant à une couche limite stable (à gauche) et instable (à droite)

La variation journalière de température est maximale près de la surface. Les nuits vont être marquées par des températures très basses près du sol. On est donc dans le cas d'une couche limite stable. Cette température va augmenter au fil de la journée, et l'inversion de température diminuer, jusqu'à s'annuler, et la couche limite va devenir instable.

Ce comportement est résumé sur la figure 1.26 et va se décomposer en quatre phases :

- La nuit, l'inversion de température est maximale, et la couche limite est stable. Juste après le lever du soleil, l'épaisseur de la couche limite reste sensiblement constante, puis le sol se réchauffe, du fait du rayonnement solaire, et le sol fournit ainsi de l'énergie thermique à l'atmosphère, ce qui va détruire progressivement la stabilité de la couche. C'est une phase de transition.
- Ensuite, les phénomènes de convection vont s'amplifier et s'élever en altitude, et la turbulence va gagner la couche résiduelle (qui est le reste de la couche de mélange diurne). La hauteur de la couche de mélange va donc augmenter, et cette augmentation être très rapide, puisque sa

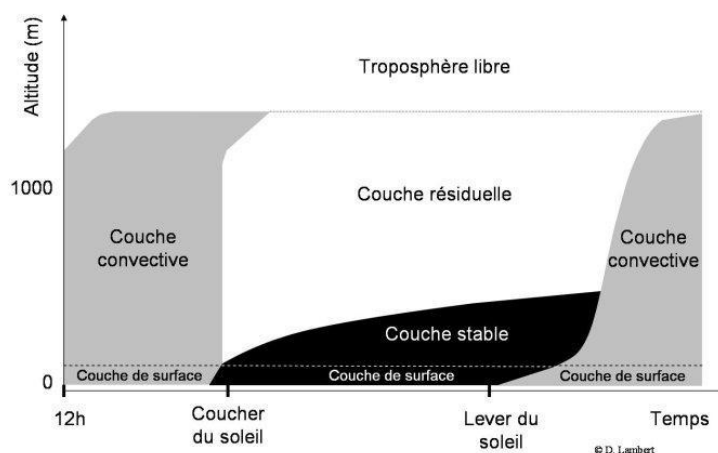


FIGURE 1.26 – Evolution de la stabilité de la couche limite atmosphérique au cours de la journée, d'après [Stull, 1988]

durée est de l'ordre de l'heure. Cette phase intervient généralement autour de la mi-journée.

- Par la suite, au cours de l'après-midi, l'épaisseur de la couche de mélange va peu varier : les structures thermiques en ascension rencontrent l'atmosphère libre, et celle-ci, particulièrement stable, va s'opposer au mélange turbulent.
- Enfin, les effets convectifs vont diminuer, et la turbulence va décroître en fin de journée. La couche limite va donc diminuer, et la stratification thermique au niveau du sol va à nouveau générer une couche limite stable.

La couche limite atmosphérique va ainsi osciller au fil de la journée. Il y aura donc un stockage des espèces dans la couche limite stable la nuit, puis une dilution dans la colonne atmosphérique au fil de la journée. Dans la plupart des cas, les hauteurs de couche limite seront de plusieurs centaines de mètres, y compris la nuit. En revanche, la calotte antarctique est marquée par des températures extrêmement basses, et l'amplitude des oscillations de la couche limite sera bien différente.

1.6.3.2.3 Les oscillations de la couche limite à Dôme C La principale particularité de la couche limite à Dôme C (et de toute la région des dômes de l'Antarctique de l'Est) est sa très faible épaisseur pendant la nuit, ou plus exactement au minimum d'irradiation. Celle-ci est alors couramment de l'ordre de la vingtaine de mètres au minimum d'irradiation, avant de monter brusquement au-delà de 100 mètres en fin de matinée et se stabiliser jusque vers 18 heures, avant de redescendre rapidement à son épaisseur nocturne. Un exemple de profil de couche limite, obtenu par modélisation, est présenté sur la figure 1.27.

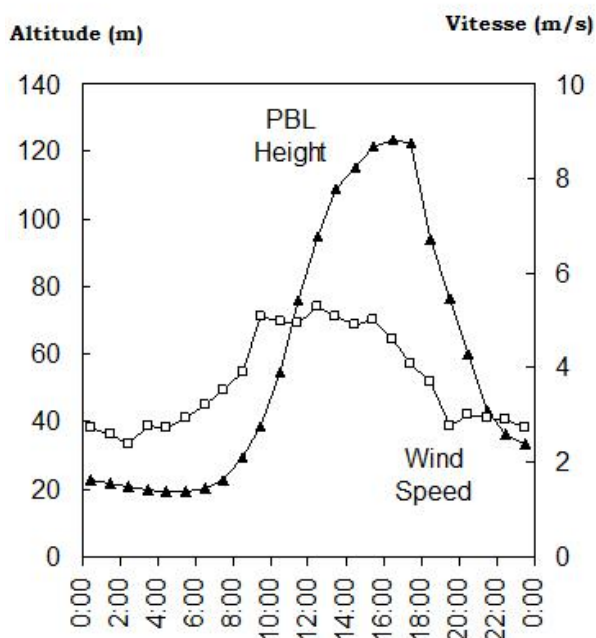


FIGURE 1.27 – Evolution moyenne de la stabilité de la couche limite atmosphérique au cours de la journée, d'après [Legrand et al., 2009]

L'étude du cycle du mercure sur le plateau antarctique implique ainsi la prise en compte d'effets physiques qui s'ajoutent aux effets chimiques. Outre l'impact de cette région étendue et très réactive sur le cycle du mercure, le continent antarctique est une archive potentielle considérable du fait des quelques milliers de mètres de glace recouvrant le socle rocheux. L'étude de la réactivité de surface doit ainsi permettre de déterminer, via l'étude de la fonction de transfert du mercure élémentaire gazeux dans les premiers mètres du manteau neigeux, la possibilité d'utiliser cette archive comme traceur des concentrations passées en Hg^0 dans l'atmosphère.

1.7 L'étude paléoenvironnementale du cycle du mercure

L'impact des activités humaines sur le cycle du mercure a été démontré, comme nous le verrons au paragraphe 1.7.1.2. Cet impact est très mal quantifié. Le paragraphe 1.3.2 a mis en avant les influences de ces perturbations en terme d'émission. Néanmoins, il subsiste la question de la réponse des différents compartiments de l'environnement à ces modifications. Nous allons commencer par dresser un état de l'art de nos connaissances, avant d'en voir les lacunes.

1.7.1 Evolution du cycle du mercure : état de l'art

1.7.1.1 La réponse de l'atmosphère aux variations d'émissions

Nous avons vu au paragraphe 1.3 que l'atmosphère est située au plus près des émissions, puisque la majeure partie des émissions de mercure se font sous forme gazeuse. La réponse de l'atmosphère aux perturbations anthropiques va donc être le premier maillon de la chaîne, et va se répercuter sur les autres compartiments environnementaux. Son étude est en conséquence primordiale, en particulier, sera-t-elle une zone de stockage ou au contraire de transit rapide avant dépôt ? Quelle sera la portée géographique des perturbations ? Cet impact sera-t-il local, régional ou global ? Ces questions subsistent encore, du fait de l'absence ou de la rareté de mesures anciennes de mercure atmosphérique.

Les premières données de concentrations de mercure dans l'atmosphère remontent à la fin des années 1970. Les premiers suivis continus remontent au début des années 1990. La figure 1.28 présente la répartition des différents sites de monitoring, ainsi que les résultats obtenus.

Les données les plus anciennes sont effectuées sur le site de Rörvik en Suède, à partir de 1977. Les mesures de [Slemr et al., 2003] font apparaître des niveaux atmosphériques très élevés (entre 3 et 4 $ng.m^{-3}$) au cours des années 1980. Ces résultats peuvent refléter des niveaux en Hg^0 dans l'atmosphère sensiblement plus importants que ceux mesurés aujourd'hui, de l'ordre de 1,7 $ng.m^{-3}$ dans l'hémisphère nord, selon [Slemr et al., 2003]. Ces mesures sont néanmoins considérées comme peu fiables car elles sont basées sur un faible nombre de mesures, et ne sont donc pas forcément représentatives d'une moyenne annuelle. En outre, le site de Rörvik peut être particulièrement soumis à des phénomènes régionaux. Les fortes émissions de mercure en Europe de l'Est avant la chute du bloc de l'Est peuvent avoir impacté cette atmosphère. [Munthe et al., 2001] observent une forte diminution des dépôts d'espèces mercurielles divalentes sur le sol de Rörvik entre 1987 et

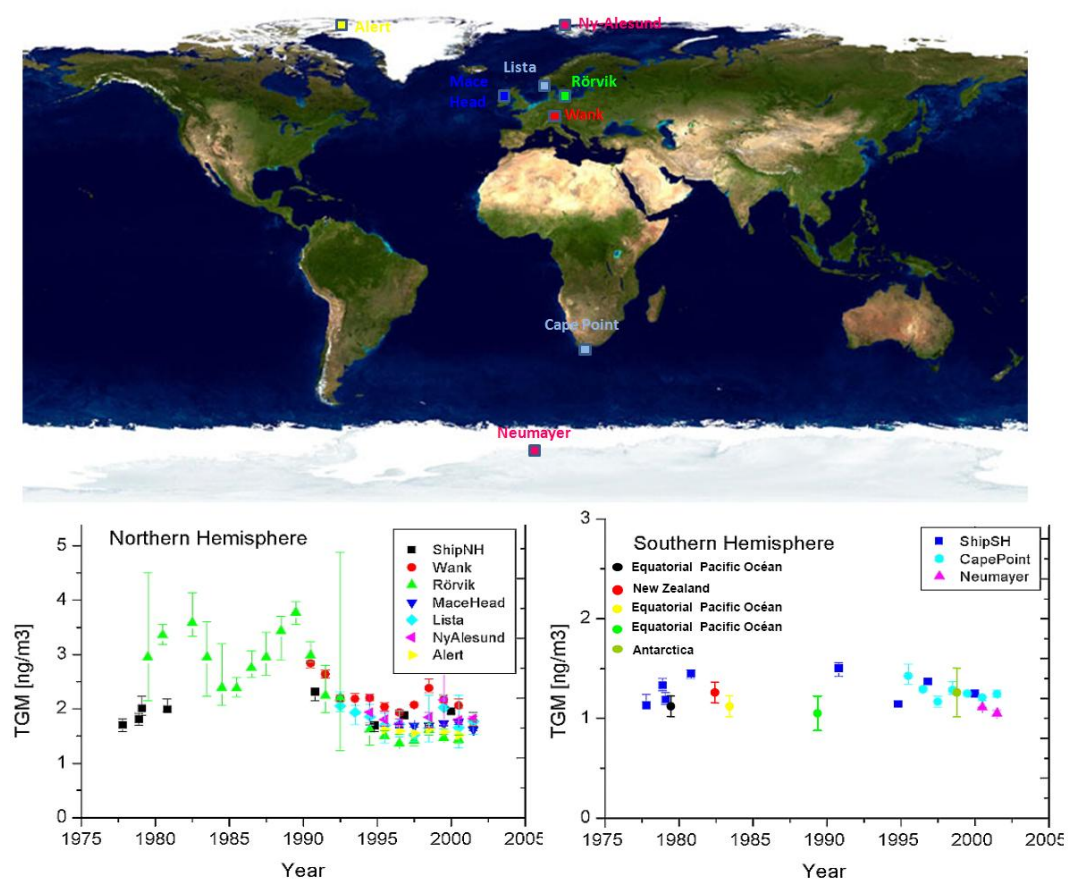


FIGURE 1.28 – Concentrations atmosphériques en mercure élémentaire gazeux mesurées à partir d’observatoires terrestres et de navires océanographiques, d’après [Lindberg et al., 2007]

1989, avec la chute du bloc de l’Est, ce qui tend à confirmer cette hypothèse.

D’autres mesures remontent aux années 1970 et ont été réalisées sur l’océan Atlantique entre 1977 et 1980 par [Slemr et al., 1985]. Ces mesures font apparaître des niveaux sensiblement plus bas que ceux de Rörvik (entre $1,5$ et 2 ng.m^{-3}), et plus conformes aux niveaux mesurés de nos jours. Il s’agit là aussi de mesures ponctuelles, et donc pas forcément représentatives d’une moyenne annuelle.

Ces deux séries de données, sensiblement différentes, permettent d’imaginer deux scénarios, eux aussi très différents, pour l’hémisphère nord. Le premier proposé par [Slemr et al., 2003] et accordant une portée annuelle et globale aux données de Rörvik, imagine un pic de concentrations en Hg^0 atmosphérique dans les années 1970-1980, puis une forte diminution depuis la fin des années 1980 pour aboutir aux niveaux actuels. Ce scénario est

synchrone avec les variations des émissions anthropiques (cf figure 1.6, paragraphe 1.3.2.1), et impliquerait un stockage atmosphérique partiel du mercure émis par les sources anthropiques. Le deuxième scénario, proposé par [Lindberg et al., 2007], faisant abstraction des données de Rörvik, et accordant plus de portée aux mesures océaniques, suppose des niveaux de Hg^0 atmosphérique sensiblement constants depuis la fin des années 1970. Le manque de données continues pour cette période 1970-1980 ne permet pas de trancher. L'utilisation d'archives environnementales sera donc un outil de première importance pour pallier à ce manque. Nous y reviendrons au paragraphe 1.7.2.

A partir de 1990, plusieurs sites sont équipés pour effectuer un suivi continu (cf figure 1.28), et d'autres campagnes de mesures sur les océans sont entreprises [Slemr and Langer, 1992, Slemr et al., 1995, Temme et al., 2003a, Temme et al., 2003b]. Ces données, plus riches et mieux maîtrisées, laissent moins de place au doute, et il apparaît des niveaux relativement constants entre 1,5 et 2 $ng.m^{-3}$ à partir de 1990, excepté sur le site de Wank, où une variabilité plus importante est observée. Ceci peut s'expliquer par la présence immédiate de zones industrialisées, au contraire des autres sites, plus préservés [Slemr and Scheel, 1998].

Dans l'hémisphère sud, la majeure partie des données (cf figure 1.28) résultent de campagnes de mesures sur bateaux, et non de suivis continus, sauf récemment à Cape Town, Afrique du Sud, [Baker et al., 2002]. Il en ressort une variabilité beaucoup moins marquée que dans l'hémisphère nord, et des niveaux sensiblement plus bas (entre 1,0 et 1,5 $ng.m^{-3}$). On retrouve ainsi l'existence d'un gradient interhémisphérique évoqué au paragraphe 1.2.1.

1.7.1.2 L'utilisation d'archives environnementales pour étudier le cycle du mercure

Les archives environnementales sont un moyen de combler le manque de données atmosphériques avant 1990. Nous allons présenter dans cette partie les résultats obtenus en étudiant les formes oxydées de mercure dans les archives sédimentaires et glaciaires. Nous verrons ensuite leurs limites et l'utilité de nouvelles méthodes d'études paléoenvironnementales, basées sur l'étude de la composante gazeuse Hg^0 , et présentées au paragraphe 1.7.2.

1.7.1.2.1 Les sédiments et les tourbières

Les carottes sédimentaires et de tourbières sont un traceur des dépôts passés en espèces mercurielles divalentes. Des mesures de mercure total dans ces matrices, associées à l'utilisation de méthodes de datation, permettent d'évaluer l'ampleur de ces dépôts en fonction du temps. Une limite de ces études est la possible existence de processus chimiques post-dépôts, susceptibles de fausser la reconstruc-

tion. C'est ce que font apparaître les travaux de [Biester et al., 2007] pour les tourbières et de [Matty and Long, 1995] pour les sédiments. En outre, la variabilité importante inter-sites impose également une certaine prudence dans le traitement des résultats.

Nous avons vu au paragraphe 1.2.1 que les formes oxydées de mercure ont un temps de vie limité dans l'atmosphère, et sont soumises à des dépôts rapides. Il convient donc de distinguer les zones soumises à une influence anthropique, où le caractère des enregistrements sera local ou régional, et les zones éloignées des sources, où le caractère pourra être global.

Des études effectuées en Europe font apparaître des accumulations maximales entre 1950 et 1970 pour [Bindler, 2003] (tourbières de Rörvik, dans le sud de la Suède) ou autour de 1970 pour [Roos-Barracough et al., 2002] (sédiments de l'Etang de Gruère, nord de la Suisse). Les niveaux sont ensuite décroissants. Les résultats sont semblables en Amérique du Nord. [Engstrom and Swain, 1997] rapportent un maximum d'accumulation entre 1960 et 1970 dans des archives sédimentaires du Minnesota, et [Pirrone et al., 1998] des niveaux maximaux entre 1940 et 1970, puis une décroissance à partir de 1970. Ces résultats sont en accord avec les estimations de variations d'émissions dans les régions considérées.

Les résultats obtenus sur des sites éloignés d'une influence anthropique directe sont sensiblement différents, et font apparaître une évolution beaucoup plus lissée des dépôts. Par exemple, [Engstrom and Swain, 1997] dans le sud-est de l'Alaska ou [Lamborg et al., 2002a] mesurent une croissance progressive depuis la période préindustrielle, et des accumulations multipliées par un facteur 2 à 4. [Bindler et al., 2001] observent quant à eux un pic d'accumulation dans les années 1970 dans des sédiments lacustres de l'ouest du Groenland, mais avec des niveaux sensiblement plus faibles que dans les régions industrialisées. Plusieurs hypothèses peuvent expliquer ces observations. Une hypothèse probable pour expliquer cette augmentation serait un transport longue-distance depuis les régions industrialisées. [Fitzgerald et al., 2005] étudient l'impact potentiel d'une modification des processus chimiques atmosphériques, en particulier des AMDEs.

La figure 1.29 présente les enregistrements de dépôts obtenus par [Engstrom and Swain, 1997] à Minneapolis, Minnesota, Etats-Unis dans une zone fortement influencée par les perturbations anthropiques, et dans le sud-est de l'Alaska, dans une zone plus préservée. Les auteurs observent ainsi une augmentation d'un facteur deux en Alaska, mais plutôt d'un facteur 10 à Minneapolis, avec des niveaux jusqu'à 20 fois plus importants. Il apparaît également une forte décroissance après 1980 à Minneapolis, mais pas en Alaska.

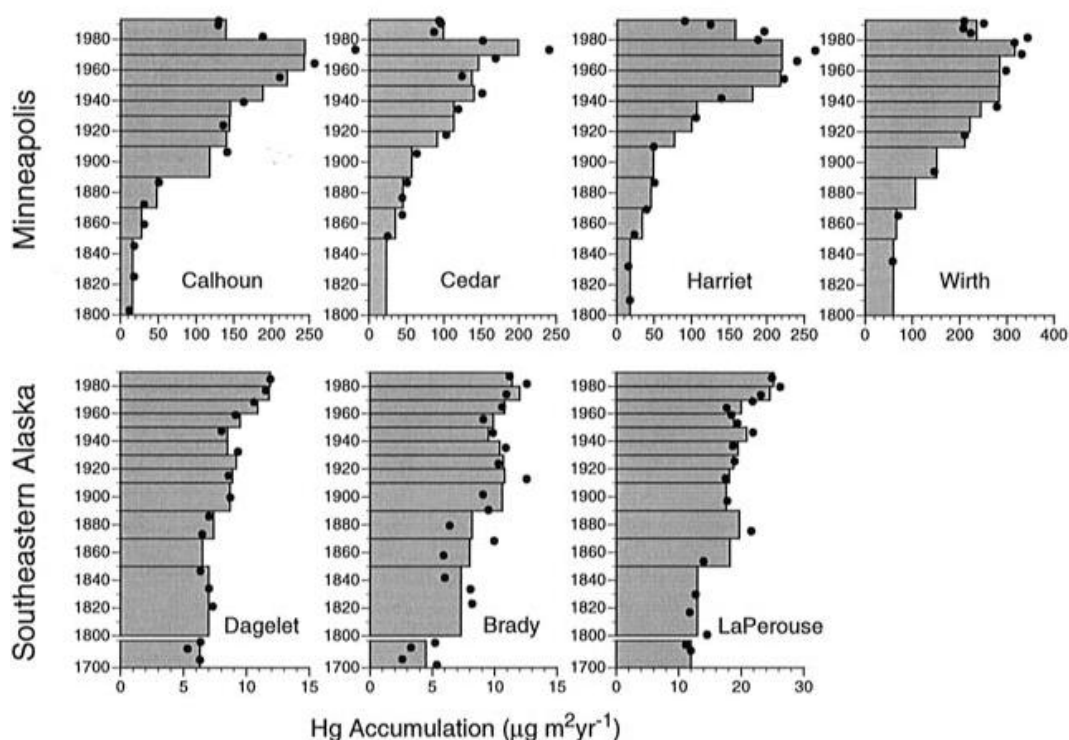


FIGURE 1.29 – Evolution des dépôts en mercure obtenus dans les archives sédimentaires de Minneapolis et du sud-est de l'Alaska, d'après [Engstrom and Swain, 1997]

1.7.1.2.2 Les archives glaciaires Si les carottes sédimentaires ont été beaucoup étudiées, les enregistrements issus d'archives glaciaires sont beaucoup plus rares. Là aussi, il faut distinguer les zones fortement anthropisées de celles revêtant un caractère plus global.

[Schuster et al., 2002] ont étudié le glacier de Freemont dans le Wyoming, Etats-Unis, et il en ressort une augmentation marquée pendant la période industrielle, avec un maximum au début des années 1980, puis une diminution d'un facteur deux depuis. Cet enregistrement (reproduit sur la figure 1.30) fait également apparaître les phénomènes naturels d'éruptions volcaniques, marqués mais de faible durée temporelle, et les grandes périodes historiques (ruée vers l'or, guerres mondiales, période d'essor industriel). On retrouve ainsi des résultats conformes à ceux donnés par les enregistrements sédimentaires, et en accord avec les variations d'émissions anthropiques en Amérique du Nord.

Les régions polaires vont au contraire être des lieux plus préservés de cette influence anthropique locale ou régionale. Le névé et la glace (nous reviendrons au paragraphe 1.7.2 sur ce distinguo) vont constituer deux archives

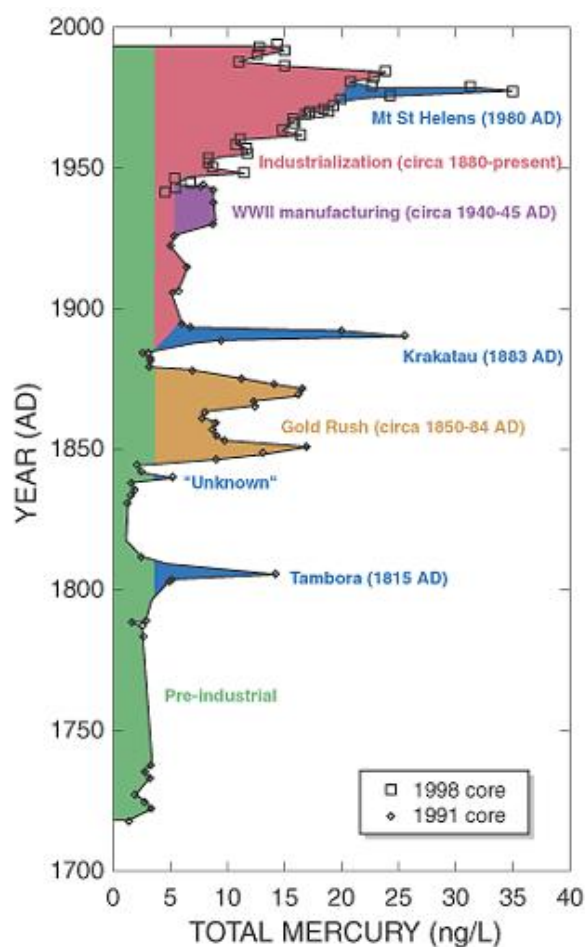


FIGURE 1.30 – Evolution des concentrations en mercure total dans la carotte du glacier de Freemont (Wyoming, USA), d'après [Schuster et al., 2002]

aux méthodes d'étude similaires, mais couvrant des étendues temporelles très différentes. L'étude de la neige du névé de Summit, Groenland central, par [Boutron et al., 1998], montre une diminution d'un facteur 1,7 entre 1950-1965 et 1980 des concentrations en mercure total. [Mann et al., 2005] mesurent une diminution d'un facteur 1,5 entre 1989 et 2001. [Boutron et al., 1998] montrent également que l'apport anthropique prime sur l'apport naturel dans ces dépôts. Cette diminution serait donc une conséquence directe des diminutions d'émissions humaines.

[Vandal et al., 1993] mesurent le mercure réductible dans la carotte de glace extraite à Dôme C, Antarctique de l'Est. L'étude de la glace leur permet de remonter sur des échelles de temps très différentes (34000 ans ici). Plus récemment, [Jitaru et al., 2009] ont montré des corrélations entre dépôts de mercure dans la neige et périodes froides. L'objectif n'est plus alors d'étudier l'impact anthropique, mais l'impact climatique sur le cycle du mercure.

1.7.1.2.3 Conséquences de ces mesures en terme d'impact anthropique sur le cycle global du mercure et limites

L'utilisation de ces archives environnementales renseigne donc sur l'évolution des dépôts en formes mercurielles divalentes sur les surfaces. L'impact des perturbations anthropiques est prépondérant. [Mason and Sheu, 2002] utilisent ces données pour estimer un cycle global préindustriel, et un cycle global soumis aux influences humaines actuelles. Les résultats sont présentés sur la figure 1.31. On y retrouve les quantités de mercure présentes dans chaque réservoir, ainsi que les flux d'échanges entre ces réservoirs.

[Mason and Sheu, 2002] proposent ainsi une approche modélisatrice pour évaluer l'évolution du cycle du mercure, contraint par les données actuelles, et extrapolant les résultats des mesures paléoenvironnementales dans les carottes sédimentaires pour déterminer l'évolution des dépôts atmosphériques, et en déduire l'évolution des concentrations dans les différents réservoirs.

Il en ressort des émissions en mercure vers l'atmosphère de l'ordre de 4500 tonnes par an, à comparer aux 5000 tonnes du réservoir atmosphérique. Parmi ces émissions, un tiers serait d'origine naturelle, un tiers d'origine anthropique, et le tiers restant serait des réémissions de dépôts antérieurs.

En supposant une évolution linéaire au cours des 150 ans de la période industrielle, [Mason and Sheu, 2002] estiment que 115 000 tonnes de mercure issus des activités humaines ont été transférés vers les réservoirs géologiques, dont 86 000 tonnes dans les sols et 24 000 tonnes dans les océans. Les océans et les sols sont ainsi des puits de mercure efficaces. Une partie de ce mercure déposé est remobilisé vers l'atmosphère. Ils estiment également une augmentation d'un facteur trois des concentrations atmosphériques moyennes depuis 150 ans, résultant des activités humaines.

Néanmoins, ces cycles étant modélisés et peu contraints, ils peuvent comporter de grandes incertitudes. En particulier, la réponse atmosphérique à ces perturbations anthropiques est très peu maîtrisée, comme nous l'avons vu au paragraphe 1.7.1.1, puisque deux scénarios antagonistes sont supposés. De plus, les contraintes sur les évolutions des modèles sont basées sur les relevés des carottes sédimentaires et glaciaires, et nous avons vu les limites de celles-ci, en terme de reproductibilité, et du fait de l'existence de processus chimiques post-dépôt. Une autre limite de ces données est qu'elles sont basées sur des mesures de mercure au degré d'oxydation II, et nous avons vu que l'atmosphère est constituée à 95% de mercure élémentaire gazeux Hg^0 . En outre, nous avons également vu que les formes oxydées du mercure RGM et PM n'ont qu'une portée locale et régionale, du fait de leur court temps de vie.

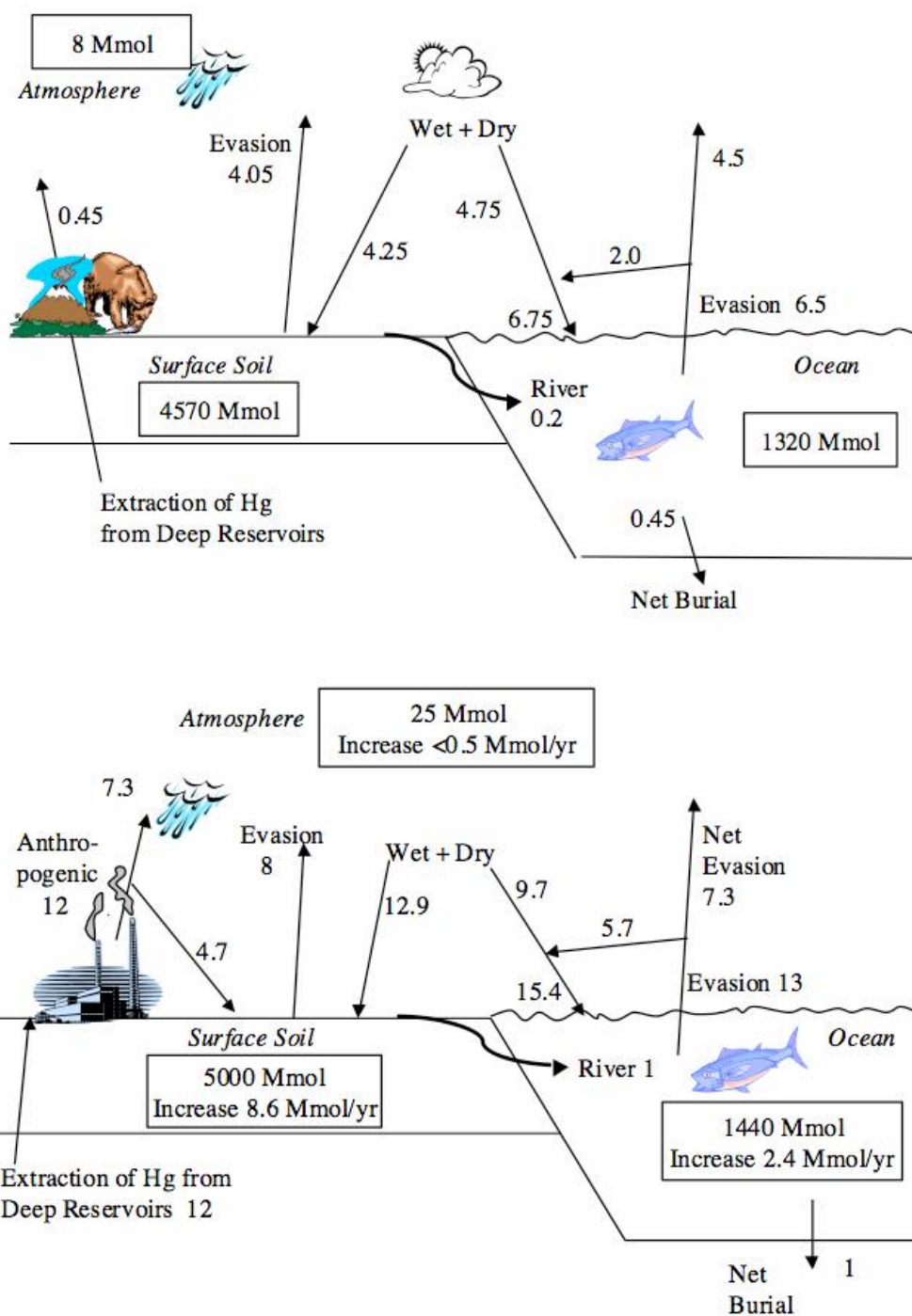


FIGURE 1.31 – Quantités de mercure dans les différents réservoirs environnementaux, et flux associés, à l'époque préindustrielle (schéma supérieur) et à l'époque actuelle (schéma inférieur), d'après [Mason and Sheu, 2002]

Il apparaît donc particulièrement utile de disposer d'informations sur l'évolution des niveaux en mercure élémentaire gazeux Hg^0 dans l'atmo-

sphère, afin de contraindre beaucoup plus précisément les modèles d'évolution du cycle du mercure, et comprendre mieux son fonctionnement. Nous allons voir dans la partie suivante comment les archives polaires permettent d'obtenir ces informations.

1.7.2 Le névé et la glace comme archive environnementale

Nous venons de voir les limites de l'utilisation des carottes sédimentaires et glaciaires pour mesurer l'impact des perturbations anthropiques, et la nécessité de connaître l'évolution du Hg^0 atmosphérique pour connaître cet impact et ses répercussions environnementales. Nous allons voir que les régions polaires possèdent des archives permettant cette étude, grâce à l'air piégé dans le névé et dans la glace.

En s'accumulant au fil des ans, la glace a enregistré les variations de composition chimique de l'atmosphère. Il est ainsi possible d'utiliser les informations contenues dans la matrice neige ou glace, comme nous l'avons vu au paragraphe 1.7.1.2.2, mais ces dernières ne vont renseigner que sur les dépôts des formes oxydées de mercure. Il est cependant possible également d'utiliser l'air piégé dans ces archives, qui va être une image directe de l'atmosphère passée, indépendamment des phénomènes de dépôts. Cet air peut être extrait et la composition peut en être étudiée comme cela a été fait pour le dioxyde de carbone ou le méthane par exemple dans l'air du névé [Schwander et al., 1993] et de la glace [Chappellaz et al., 1990]. Nous allons voir dans le paragraphe suivant la différence entre ces deux archives, et les méthodes expérimentales qui en découlent.

1.7.2.1 Névé et glace polaire

Sur les calottes polaires de l'Antarctique et du Groenland, comme sur les glaciers des latitudes plus tempérées, la partie supérieure sera appelée névé. Une caractéristique essentielle du névé est sa porosité, qui permet la libre circulation des gaz. Au fur et à mesure que la profondeur augmente dans le névé, la neige se densifie de plus en plus, et cette porosité diminue, jusqu'au moment où l'air ne peut plus circuler et se retrouve piégé sous forme de bulles de gaz (typiquement pour des valeurs de densité de l'ordre de 0,8) ; on parle alors de glace, et plus de névé. On utilisera régulièrement par la suite les notions de densité dans le névé ou la glace, de porosité ouverte, qui correspond aux pores du névé dans lesquels l'air peut circuler, de porosité fermée, correspondant aux pores ne permettant plus la libre circulation de l'air, et de porosité totale, qui est la somme des porosités ouvertes et fermées.

Le névé polaire est constitué de trois zones caractéristiques, régies par des structures physiques différentes. Il s'ensuit des phénomènes de diffusion sensiblement différents. On pourra se reporter à la figure 1.32, qui présente ces différentes zones, et l'évolution des paramètres physiques correspondante.

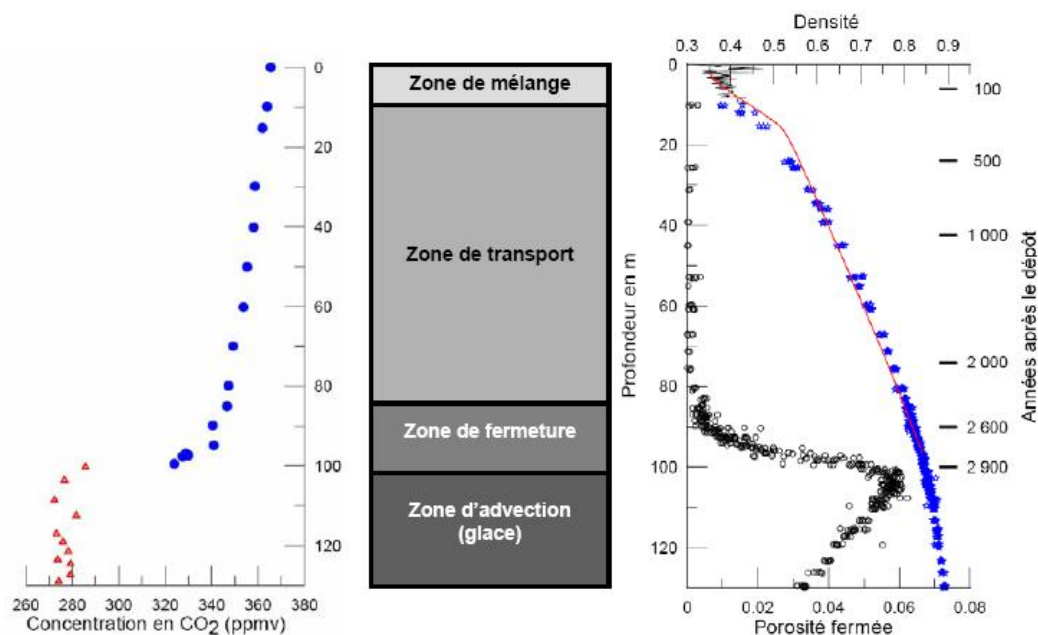


FIGURE 1.32 – Structure schématique du névé, et évolution des paramètres physiques (densité, porosité fermée) et de la concentration en CO_2 basée sur l'exemple du névé de Vostok, Antarctique, d'après Barnola (communication personnelle)

La zone de mélange est la partie supérieure du névé, et est située proche de la surface. Son épaisseur varie d'un site à l'autre, mais est typiquement de l'ordre de la dizaine de mètres. L'air en son sein est bien homogénéisé avec l'air de surface, du fait de l'existence de forts gradients de pression et de température.

La zone de transport est marquée par des phénomènes de diffusion de l'air dans le névé. Nous reviendrons au chapitre 2 sur ces phénomènes et leur quantification. La diffusion étant rapide dans cette zone, l'air en son sein sera relativement jeune (de l'ordre de quelques années).

La zone de fermeture des pores commence quand la porosité fermée devient non nulle : une partie de l'air du névé est alors piégé dans des

bulles et ne peut plus circuler. Dans cette zone, on passe progressivement d'une porosité ouverte à une porosité fermée, du fait de la densification. Cette zone s'étend jusqu'au close-off, qui est la profondeur à laquelle toute la porosité est fermée. La profondeur du close-off varie typiquement entre 60 et 120 mètres. Cette profondeur peut correspondre à de la neige datant d'une centaine d'années (site à forte accumulation de surface) ou beaucoup plus vieille, jusqu'à 2500 ans pour des sites de faible accumulation (sites centraux antarctiques par exemple). L'air sera quant à lui beaucoup plus jeune, de l'ordre de quelques dizaines d'années en moyenne.

La zone d'advection se situe en dessous du close-off. On est alors dans la glace, et plus le névé, et la totalité de l'air est piégé dans des bulles de gaz. Le transport résulte alors seulement de l'advection des couches de glace résultant de l'accumulation de surface.

1.7.2.2 Utilisation de l'air du névé pour l'étude du cycle du mercure

L'utilisation de l'air de ces archives névé et glace pour l'étude des gaz à effet de serre en particulier est aujourd'hui bien maîtrisée. Cependant, il a jusqu'alors été très peu utilisé pour l'étude du mercure. La seule étude connue à ce jour a été entreprise par [Faïn et al., 2009], et a permis de reconstruire les variations de concentrations en Hg^0 dans l'atmosphère à partir de l'étude de l'air du névé de Summit, Groenland Central. Nous allons voir les difficultés soulevées par cette étude, et les résultats obtenus.

1.7.2.2.1 Faisabilité de l'étude : la question de la fonction de transfert Nous avons vu au paragraphe 1.5.3 que les premiers mètres du manteau neigeux sont une zone particulièrement réactive, marquée à la fois par de la production et de la destruction de mercure élémentaire gazeux Hg^0 . Cette réactivité est susceptible d'avoir un impact sur la composition de l'air du névé, et compliquer, voire rendre impossible l'utilisation de cette archive. L'étude de cette fonction de transfert de Hg^0 de la surface jusqu'au névé profond a été étudiée par [Faïn et al., 2007a]. Il en ressort à la fois une production et une destruction de Hg^0 dans la neige selon la saison (cf paragraphe 1.5.3), mais un impact global nul sur le signal du névé : ils retrouvent à 15 mètres des concentrations égales à celles obtenues dans l'atmosphère. La modélisation de ces phénomènes de surface montre que ceux-ci vont avoir une influence limitée et ne pas perturber l'étude du névé : les processus de surface, très rapides, vont être lissés au cours de la diffusion dans le névé, et ne plus avoir d'influence en dessous de 15 mètres. L'information importante étant contenue dans la zone de fermeture des pores (entre 70 et 80 mètres à Summit),

l'utilisation de l'air du névé comme archive sera donc possible. Cette faisabilité est cependant inhérente à la chimie de surface : rien ne garantit son universalité.

1.7.2.2 Les apports de l'utilisation de l'air du névé à la compréhension du cycle du mercure [Faïn et al., 2009] proposent le scénario atmosphérique reconstruit sur le figure 1.33. Nous reviendrons au chapitre 2 sur les méthodes de modélisation permettant la reconstruction du signal obtenu dans l'air du névé. L'existence de phénomènes de diffusion, probabilistes, rendent cette modélisation nécessaire.

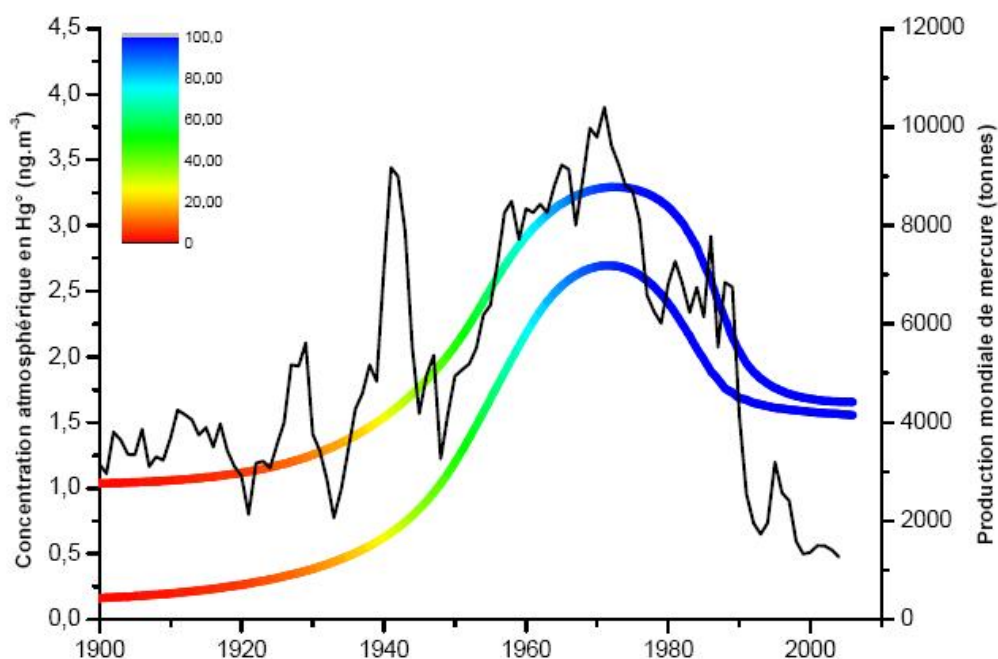


FIGURE 1.33 – Reconstruction des concentrations passées en Hg^0 à partir de l'analyse de l'air extrait du névé de Summit, et comparaison à l'évolution de la production mondiale de mercure. Les couleurs représentent le degré de confiance. D'après [Faïn et al., 2009]

Il ressort de cette étude une forte augmentation des concentrations atmosphériques en Hg^0 au cours des années 1950-1960 (de 1 ng.m^{-3} jusqu'à 3 ng.m^{-3}), des concentrations maximales dans les années 1970, une décroissance dans les années 1980 jusqu'aux niveaux actuels ($1,7\text{ ng.m}^{-3}$) et une stabilisation depuis.

Ces résultats sont fortement corrélés aux variations d'émissions anthropiques dans l'hémisphère nord (cf paragraphe 1.3.2), et tendent donc à penser que l'atmosphère sera un réservoir très sensible aux perturbations anthropiques.

Il subsiste néanmoins la question de la représentativité spatiale des résultats : l'air piégé dans le névé renseigne sur l'évolution des concentrations dans l'air de l'atmosphère à Summit. Celui-ci correspond-il à un signal global à l'échelle d'un hémisphère ou plutôt à un signal régional ? L'étude de l'origine des masses d'air à 10 jours arrivant à Summit, par [Khal et al., 1997], montre une prépondérance marquée (81%) de masses d'air d'origine nord-américaines. Ces auteurs estiment également à quelques jours le temps nécessaire aux masses d'air pour arriver à Summit depuis les latitudes tempérées. Le site de Summit est ainsi probablement très marqué par des signatures anthropiques, en particulier nord-américaines.

Cette étude étant unique, il est difficile d'en mesurer la portée régionale ou globale. Ce manuscrit propose une autre étude du même type, sur le site de NEEM, Groenland du Nord, et sera présentée au chapitre 3.

1.7.2.2.3 Présentation du site de NEEM Le choix d'un site approprié pour l'étude du névé dépend de nombreux critères environnementaux et logistiques. L'étude du névé sera d'autant plus intéressante qu'elle permet de remonter loin dans le temps, donc que l'air au niveau du close-off sera ancien. En pratique, plus le close-off sera profond, plus l'air sera ancien, puisque le chemin à parcourir par diffusion sera d'autant plus long. Nous avons vu que le close-off est déterminé quand la densité atteint une valeur limite qui correspond à la fermeture totale des pores. Un close-off profond sera donc marqué par un processus de densification lent.

Le profil de densité va dépendre des paramètres climatiques en surface que sont l'accumulation annuelle et la température moyenne du site [Raynaud and Lebel, 1979, Barnola et al., 1991]. Les basses températures ralentissent le processus de densification en surface, et éloignent donc le close-off. Une forte accumulation va également correspondre à un close-off plus profond, du fait d'une vitesse relative de densification plus faible, résultant d'une advection plus rapide des basses couches. Basses températures et forte accumulation vont donc être les critères à privilégier dans le choix d'un site. Cependant, ces paramètres sont souvent antagonistes. Un autre paramètre à considérer est l'existence de fusion estivale, qui va sensiblement compliquer les travaux de modélisation de diffusion, et dégrader la qualité des résultats obtenus.

En pratique, les données logistiques guident également le choix d'un site. L'existence d'un site de forage profond facilitera considérablement la mise en place d'un pompage d'air dans le névé. C'est le cas du site de NEEM,

au nord de la calotte groenlandaise, qui fait actuellement l'objet d'un forage profond, et a donc été muni d'infrastructures adaptées. L'étude du névé de NEEM fera l'objet de la partie 3. NEEM est situé à 2484 mètres d'altitude, $77.4^{\circ}N$, $51.1^{\circ}W$. La température moyenne est de $-28^{\circ}C$, et l'accumulation de 22,4 cm équivalent eau de neige par an. La localisation de NEEM, ainsi que de Summit est présentée sur la figure 1.34.



FIGURE 1.34 – Localisation des sites de NEEM et de Summit au Groenland

L'étude de ce site revêt un certain nombre d'avantages. En premier lieu, les valeurs de température et d'accumulation offrent une fenêtre temporelle adaptée à l'étude du cycle du mercure, puisqu'elle doit s'étendre sur une cinquantaine d'années, et ainsi étudier la réponse de l'atmosphère au maximum d'émissions anthropiques. De plus, la présence d'un forage profond, ainsi que l'étude de nombreux autres gaz dans ce névé facilite considérablement les choses. Nous verrons en effet qu'il est nécessaire de connaître les profils de densité et de tortuosité dans le névé pour pouvoir modéliser les processus de diffusion. Ceux associés au névé de NEEM sont ainsi disponibles. L'étude d'autres gaz peut s'avérer utile dans la compréhension du signal obtenu. Enfin, sa localisation, sensiblement plus au nord que Summit, doit permettre d'avoir un signal représentatif des très hautes latitudes, au contraire de Summit, fortement soumis aux influences anthropiques. [Lamborg et al., 2002b] montrent en effet l'existence d'un fort gradient entre les concentrations dans l'Atlantique nord à $50^{\circ}N$, avec des concentrations de l'ordre de 3 ng.m^{-3} , et le site d'Alert, à $82^{\circ}N$, où les niveaux moyens sont de l'ordre de $1,5 \text{ ng.m}^{-3}$. On peut donc s'attendre à des résultats différents à NEEM de ceux obtenus à Summit, et donc des informations nouvelles sur le cycle du mercure.

1.7.2.2.4 L'utilisation de la glace comme archive pour le mercure

Nous avons vu que le névé et la glace sont deux milieux aux caractéristiques différentes (cf paragraphe 1.7.2.1), il en résulte des méthodes analytiques également différentes. La principale différence réside dans le volume d'air disponible. L'étude du névé permet d'extraire de grands volumes d'air (nous y reviendrons au chapitre 2); au contraire, l'étude de la glace limite fortement les volumes d'air utilisables. Ceci explique pourquoi il est plus facile d'étudier le névé que la glace. L'information contenue dans la glace serait néanmoins particulièrement intéressante. L'air du névé permet des reconstructions sur des échelles de temps de l'ordre d'une cinquantaine d'années, alors que la glace permet de remonter beaucoup plus loin dans le temps (jusqu'à plusieurs centaines de milliers d'années). Elle permettrait ainsi d'avoir un signal atmosphérique préanthropique pour Hg^0 , et, à des échelles de temps plus grandes, de voir les corrélations entre évolution du cycle du mercure et cycles climatiques. Dans un contexte de réchauffement global, ces informations seraient primordiales. Nous proposerons au chapitre 2 le développement d'une méthode analytique devant permettre de mesurer ces niveaux extrêmement faibles de mercure. Malheureusement, cette méthode n'a pas permis d'atteindre la limite de détection souhaitée.

Chapitre 2

Matériels et Méthodes mises en
oeuvre dans le cadre de cette
étude

Notre étude va s'articuler autour de deux axes principaux. L'étude paléoenvironnementale du cycle du mercure à travers l'étude de l'air extrait du névé de NEEM sera présentée au chapitre 3. Une étude préliminaire à des études paléoenvironnementales futures en Antarctique sera présentée au chapitre 4, et permettra de mieux comprendre la réactivité du mercure sur le plateau Antarctique, à Dôme C. Nous allons voir dans cette partie les différents dispositifs expérimentaux et les travaux de modélisation associés, nécessaires à l'interprétation des données expérimentales.

Nous verrons également dans cette partie le développement d'une nouvelle méthode expérimentale devant permettre l'étude du mercure contenu dans l'air piégé dans la glace profonde. Cette méthode n'a cependant pas pu déboucher sur des résultats environnementaux, car elle n'a pas permis d'atteindre la limite de détection nécessaire.

2.1 Caractérisation de la réactivité atmosphérique et dans le manteau neigeux de surface

Nous allons voir dans cette partie les différentes méthodes expérimentales utilisées pour mesurer le mercure dans les différentes matrices environnementales. Ces méthodes ont été directement utilisées pour l'étude de la réactivité du mercure à Dôme C, développée au chapitre 4.

2.1.1 Mesure de Hg^0 dans l'atmosphère : utilisation de l'analyseur Tekran 2537A

2.1.1.1 Principe de fonctionnement et de prélèvement



FIGURE 2.1 – Production et destruction de Hg^0 dans l'air interstitiel du manteau neigeux de Summit, d'après [Faïn et al., 2007a]

Le mercure élémentaire gazeux Hg^0 a été mesuré avec des analyseurs Tekran 2537A (Tekran Inc., Canada) (cf photographie, figure 2.1). Cet analyseur va coupler préamalgamation sur des pièges en or et détection par spectrophotométrie de fluorescence atomique. L'air atmosphérique est échantillonné par des lignes *Teflon*TM (diamètre 1/4") à un débit de 1,0 ou 1,5 $L.min^{-1}$, généré par la pompe interne à l'analyseur. Un double filtrage est effectué avant l'instrument :

- Un piège à pastilles de chaux sodée doit permettre d'absorber la majeure partie des sels marins et l'humidité, néfastes au fonctionnement de l'instrument, ainsi que les formes oxydées de mercure (RGM, PM).
- Un filtre teflon (pores de 0,2 μm) va préserver les pièges en or des particules indésirables.

Après ce double filtrage, l'air traverse un piège en or, qui va amalgamer le mercure, ce qui va permettre une préconcentration, nécessaire du fait des faibles concentrations environnementales, qui ne permettent pas un pas de temps de mesure de l'ordre de la seconde. Le temps d'amalgamation est typiquement de 5 minutes, mais est porté à 10 minutes quand les concentrations mesurées sont très faibles, ce qui est le cas à Dôme C. L'amalgamation du mercure sur l'or étant un phénomène réversible, le chauffage rapide des pièges à 600°C sous flux d'argon ultra pur permet la désorption du mercure, qui est entraîné vers une cellule optique de détection. Les atomes de mercure sont alors excités de l'état fondamental vers un état excité par absorption de photons à $253,7\text{ nm}$, produits par une lampe à mercure. L'émission est alors quantifiée par un photomultiplicateur. L'intérêt d'utiliser un gaz neutre comme l'argon est d'éviter des désexcitations par quenching au moment de la mesure, ce qui fausserait les résultats.

Deux pièges en or en parallèle sont utilisés, ce qui permet d'amalgamer sur un des pièges pendant que la désorption et la mesure sont effectuées sur l'autre. On aura ainsi un point de mesure toutes les 5 ou 10 minutes selon le temps de prélèvement choisi.

2.1.1.2 Calibrations de l'instrument

L'analyseur 2537A étant sensible aux perturbations extérieures (variations de températures entre autres), il convient de le calibrer régulièrement, pour éviter d'éventuelles dérives. Pour ce faire, une calibration est réalisée quotidiennement grâce à une chambre de perméation interne à l'instrument : le mercure gazeux y est en équilibre avec sa phase liquide, et une régulation très précise en température de la chambre permet la connaissance de la concentration en mercure dans la phase gazeuse.

Cette calibration interne doit être confirmée par une calibration externe, réalisée à l'aide d'injections par une micro-seringue de quantités de mercure Hg^0 connues précisément. Cette calibration est délicate, et requiert une unité de calibration externe, difficilement transportable. Elle est donc effectuée au laboratoire, avant et après les campagnes de mesures.

La limite de détection de l'analyseur est évaluée à $0,15\text{ ng.m}^{-3}$ par [Aspmo et al., 2005], et l'incertitude est de l'ordre de $0,1\text{ ng.m}^{-3}$.

2.1.2 Caractérisation du manteau neigeux de surface

Nous avons vu au paragraphe 1.5.3 que le mercure dans le manteau neigeux peut exister dans l'air interstitiel de la neige, principalement sous forme

Hg^0 , ou dans la matrice neige elle-même, principalement sous forme oxydée Hg(II). Pour caractériser la réactivité dans la neige, il convient d'étudier les différentes composantes. Nous allons voir les méthodes de mesure associées.

2.1.2.1 Mesure de Hg^0 dans l'air interstitiel de la neige

Les premières mesures de Hg^0 dans l'air interstitiel de la neige ont été réalisées à Station Nord par [Ferrari et al., 2004a], en utilisant des sondes GAMAS (Gaseous Mercury in interstitial Air of Snow). Ces sondes sont implantées à différentes profondeurs dans le manteau neigeux, et sont connectées à un analyseur Tekran 2537A. Une description complète est donnée par [Dommergue et al., 2003a]. Un dispositif automatisé de vannes, pilotées électroniquement, permet d'échantillonner successivement chacune des vannes, avec un pas de temps égal à celui du temps de prélèvement de l'analyseur Tekran, ce qui permet d'avoir un suivi continu des concentrations en Hg^0 dans l'air de la neige. Ces vannes sont en teflon afin d'éviter d'éventuels problèmes de contamination. La figure 2.2 représente schématiquement le fonctionnement du dispositif.

Les sondes de prélèvement sont constituées de tubes en fibre de verre de diamètre 16 mm, parcourus par une ligne de prélèvement en teflon de diamètre 1/4". L'extrémité inférieure de la sonde est constituée d'une tête en teflon, reliée à la ligne de prélèvement. Chaque sonde va ainsi permettre de prélever l'air de la neige à une profondeur donnée. Lors de la campagne effectuée à Dôme C en janvier 2009, 4 sondes ont été utilisées à des profondeurs de 40, 80, 120 et 160 cm, et des mesures en continu ont ainsi été effectuées, avec un débit de prélèvement de $1 L.min^{-1}$ et un temps de prélèvement de 10 minutes à chaque profondeur.

Ce dispositif va ainsi donner l'évolution de la concentration en Hg^0 dans l'air interstitiel de la neige en fonction de la profondeur et du temps. Cette méthode a permis d'étudier et de mettre en évidence la production et la destruction de Hg^0 au sein du manteau neigeux. Citons pour exemple [Dommergue et al., 2003b] au Québec, [Ferrari et al., 2004a] au Groenland, [Ferrari et al., 2005] au Svalbard, [Faïn et al., 2007b] dans les Alpes (cf paragraphe 1.5.3.3).

Cette méthode a néanmoins certaines limites :

- En premier lieu, les niveaux mesurés dans l'air de la neige vont dépendre de processus chimiques d'oxydoréduction, mais également de phénomènes physiques : diffusion au sein du manteau neigeux, voire advection. [Albert et al., 2002] ont montré qu'à une profondeur de

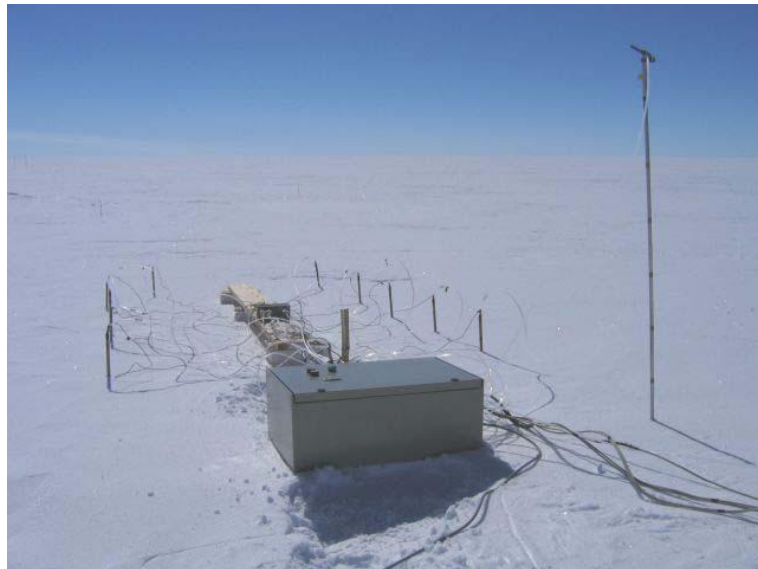
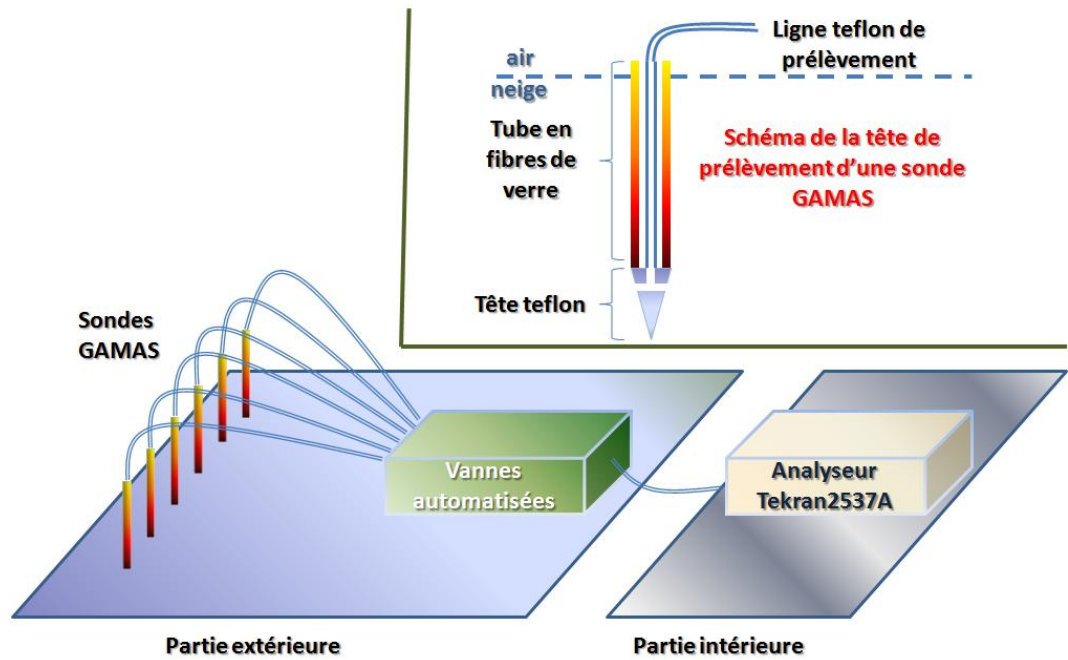


FIGURE 2.2 – Représentation schématique du dispositif de prélèvement et de mesure de l'air interstitiel du manteau neigeux, et photo de ce dispositif sur le terrain

15 cm, la diffusion domine pour des vents inférieurs à 3 m.s^{-1} . En revanche, l'advection va devenir prépondérante pour des vents supérieurs à 9 m.s^{-1} . De forts gradients de concentration en Hg^0 existant dans le manteau neigeux, les phénomènes de diffusion peuvent être importants. Ces phénomènes sont difficilement quantifiables, de même que l'incertitude qui en découle.

- D'autre part, la mesure est perturbative, puisque de l'air du manteau neigeux est extrait pour être analysé, ce qui va nécessairement engendrer une ventilation du manteau. Lors de nos mesures, le débit étant de 1 L.min^{-1} , cette perturbation sera néanmoins faible. Elle sera d'autant plus marquée que la neige est perméable, donc près de la surface. Il est difficile d'associer une incertitude à ce phénomène, du fait de sa forte dépendance en la structure physique de la neige.

2.1.2.2 Mesure des espèces mercurielles dans la matrice neige

Ces mesures ne peuvent être réalisées in-situ comme les mesures de Hg^0 , du fait que $\text{Hg}(II)$ est dissout dans cette matrice et non adsorbé. Il faut donc dans un premier temps prélever des échantillons de neige, suivant un protocole précis pour éviter toute contamination, puis dans un deuxième temps les échantillons sont analysés au LGGE.

Des prélèvements quotidiens ont été effectués lors de la campagne à Dôme C, mais une contamination, probablement intervenue lors du transport, les rend inexploitable. Des prélèvements quotidiens ont été également faits pendant le raid logistique qui relie Dôme C à la station côtière Dumont D'Urville. Ces échantillons n'ont pas été contaminés, et ont permis de réaliser un transect de concentration en mercure total dans la neige de surface, entre le coeur du plateau antarctique et la côte. Nous y reviendrons au chapitre 4.

2.1.2.2.1 Prélèvement des échantillons de neige Les quantités de mercure à mesurer étant infimes, l'utilisation de matériel ultra propre est requise. Pour ce faire, les flacons utilisés pour les prélèvements (flacons en teflon de 250 mL ou 125 mL) sont dans un premier temps dégraissés à l'eau savonneuse, puis rincés à l'eau du robinet, avant d'être placés pendant quatre jours dans un premier bain d'acide nitrique à 10%. Ils sont ensuite rincés à l'eau ultra-pure, avant d'être placés dans un second bain acidifié à 1% contenant de l'acide chlorhydrique de très haute qualité (HCl 30%, qualité Normatom ultrapure, VWR) pendant 48 heures. Après un nouveau rinçage à l'eau ultra-pure, ils sont remplis d'une solution à 0,5% de BrCl pendant deux jours, et placés sous hotte, avant d'être neutralisés par de l'hydroxylamine à 0,5%. Ils sont ensuite rincés à l'eau ultra-pure, et remplis d'une solution acidifiée à

0,5% de HCl pour être conservés jusqu'à l'échantillonnage. Ce protocole de décontamination a été testé et validé par [Gauchard, 2005], et est effectué dans une salle blanche de classe 10 000 au laboratoire.

Le protocole de prélèvement est également rigoureux pour éviter les problèmes de contamination. Les échantillons sont prélevés en utilisant une combinaison non-émissive et des gants en vinyle. Après prélèvement, les échantillons sont conservés au froid (température inférieure à -20°C) et à l'obscurité.

2.1.2.2 Analyse des échantillons Les échantillons sont ensuite analysés en laboratoire en utilisant un analyseur Tekran 2600. Après avoir été fondus et arrêtés par BrCl puis (NH_2OH , HCl), Hg(II) est réduit en ligne par du SnCl_2 . Le mercure élémentaire Hg^0 résultant passe alors dans un séparateur de phases, puis le processus d'analyse est semblable à celui de l'analyseur Tekran 2537 : préconcentration sur des pièges en or, thermodesorption, puis quantification par spectrométrie d'absorption.

On peut ainsi mesurer la quantité de mercure total contenu dans les échantillons de neige prélevés.

2.1.3 Modélisation des variations de hauteur de couche limite : modèle MAR

Nous avons vu au paragraphe 1.6.2 la singularité du site de Dôme C en matière de couche limite. L'oscillation quotidienne de celle-ci doit être prise en compte pour comprendre les mesures de Hg^0 atmosphérique. Il est cependant difficile de mesurer directement la hauteur de la couche limite, mais celle-ci peut être modélisée grâce au modèle MAR (Modèle Atmosphérique Régional).

L'utilisation d'un modèle régional est nécessaire compte tenu des paramètres météorologiques influant ; en effet, un modèle local ne permettrait pas la prise en compte de ces phénomènes, du fait d'une imbrication complexe de ces paramètres à l'échelle du continent antarctique. Par exemple, le champ vertical de vitesse à Dôme C va dépendre de ce qu'il se passe à des échelles spatiales beaucoup plus grandes.

Le modèle MAR est ainsi un modèle météorologique valide sur tout le continent antarctique. Nous allons décrire succinctement son fonctionnement, puis voir comment les sorties de ce modèle peuvent être utilisées pour l'étude du cycle du mercure en zone centrale antarctique.

2.1.3.1 Principe de fonctionnement du modèle MAR

Le modèle MAR est un modèle tridimensionnel de circulation atmosphérique méso-échelle, et a été développé, puis amélioré par Hubert Gallée au sein du laboratoire [Gallée and Schayes, 1994, Gallée and Gorodetskaya, 2008] pour prendre en compte la spécificité des régions polaires, avec un maillage de 80 km et un pas de temps de 2 minutes. Ce modèle va comporter différentes parties en interaction, qui sont représentées schématiquement sur la figure 2.3.

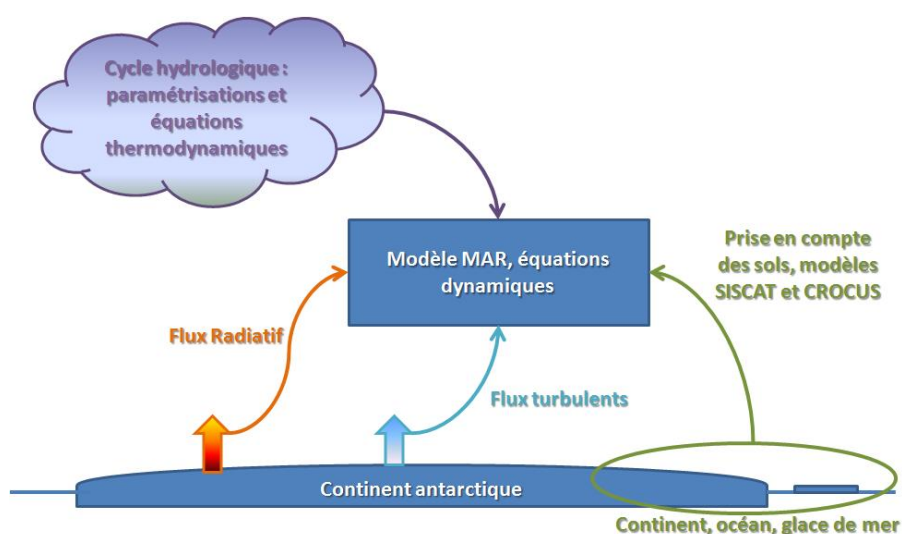


FIGURE 2.3 – Représentation schématique du fonctionnement du modèle MAR

Le détail du fonctionnement de ce modèle dépasse le cadre de cette étude, nous allons simplement en voir succinctement les grandes lignes, pour fixer les idées.

La partie dynamique du modèle est décrite par [Gallée and Schayes, 1994], et l'hypothèse d'équilibre hydrostatique est faite.

Le cycle hydrologique est basé sur de nombreuses paramétrisations couplées aux équations thermodynamiques (cf [Gallée, 1995, Gallée et al., 2005]), prenant en compte les micro-gouttelettes constituant les nuages, les cristaux de glace dans les nuages, les gouttes de pluie et les flocons de neige. Les paramétrisations sont issues des travaux de [Kessler, 1969]. La condensation et l'évaporation des gouttes sont caractérisées par les équations thermodynamiques de saturation de l'air humide. La nucléation est décrite suivant le modèle de [Meyers et al., 1992]. Les processus d'autoconversion et d'accrétion sont décrits selon [Lin et al., 1983]. Les cristaux peuvent sédimenter

grâce à l'équation pronostique de [Levkov et al., 1992], et le grésil est considéré comme de la neige.

Les différents types de sol sont pris en compte via le modèle de sol SIS-VAT (Soil Ice Snow Vegetation Atmosphere Transfer, décrit par [Gallée et al., 2005]). Il s'agit d'un modèle vertical unidimensionnel, qui va calculer les profils de température dans la neige, les températures en surface et les flux de surface. Pour cela, le métamorphisme de la neige est décrit par le modèle CROCUS (cf [Brun et al., 1992]).

Les flux radiatifs suivent la paramétrisation détaillée par [Morcrette, 2002]. Les propriétés optiques des nuages sont prises en compte dans le solaire et l'infrarouge en fonction de la concentration de gouttelettes d'eau et de cristaux de glace.

Enfin, les flux turbulents de surface sont calculés avec des formulations implicites, et MAR calcule les flux turbulents de quantité de mouvement, de chaleur latente, de chaleur sensible et de neige soufflée (cf [Gallée et al., 2001]).

En prenant en compte ces différents aspects, le modèle MAR calcule donc en particulier le champ vertical de vitesse et le champ vertical de température dans les différentes mailles. Les simulations du modèle MAR ont été récemment validées en utilisant les données météorologiques de la station automatique située à Dôme C (cf [Gallée and Gorodetskaya, 2008]). Il est alors possible d'en déduire la hauteur de la couche limite, et donc ses variations au cours du temps. Le haut de la couche limite est défini comme la hauteur à laquelle l'énergie cinétique turbulente est inférieure à 5% de sa valeur en surface. La figure 2.4 montre une évolution moyenne journalière de la couche limite sur le site de Dôme C, déterminée grâce au modèle MAR.

Il est également possible d'utiliser ces sorties du modèle pour paramétrer un modèle local de diffusion dans la couche limite, comme nous allons le voir dans le paragraphe suivant.

2.1.3.2 Modélisation des concentrations atmosphériques en Hg^0

Les paramètres physiques calculés par le modèle MAR peuvent être utilisés pour étudier la réactivité chimique de différents composés atmosphériques. Un modèle a ainsi été développé pour évaluer l'évolution des concentrations en NOx dans la troposphère de Dôme C, et interpréter ainsi les mesures en ozone dans cette atmosphère (cf [Legrand et al., 2009]). Ce modèle a été adapté au cas de Hg^0 et nous allons en voir le principe. Les résultats obtenus grâce à ce modèle seront décrits et analysés dans le chapitre 4.

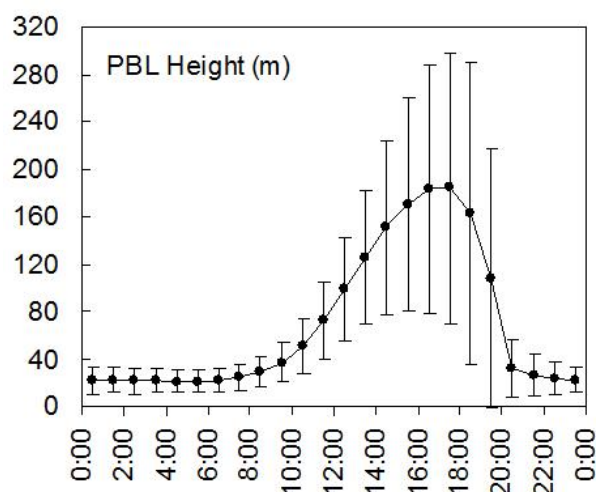


FIGURE 2.4 – Evolution moyenne de la hauteur de la couche limite au fil de la journée sur le site de Dôme C, modélisée par le MAR, adaptée de [Legrand et al., 2009]

La première étape consiste à obtenir les résultats du modèle MAR au lieu et à la période considérés. On obtient ainsi de nombreux paramètres physiques nécessaires, en particulier les champs verticaux de vitesse, de température, d'irradiation, etc. qui vont permettre de calculer la répartition verticale de concentration dans l'espèce étudiée. Le fonctionnement général du modèle est représenté sur la figure 2.5.

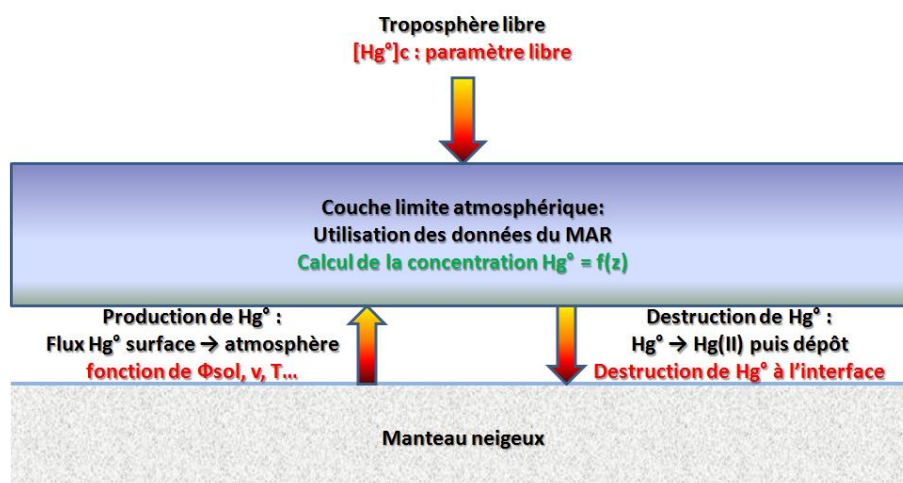


FIGURE 2.5 – Schéma général du fonctionnement du modèle de calcul de concentrations en Hg^0 dans la couche limite atmosphérique

Le modèle va, à chaque pas de temps, calculer la concentration en Hg^0 à chaque pas d'altitude. Le transport est calculé à partir des différents paramètres physiques issus du modèle MAR. En particulier, les oscillations quotidiennes de la hauteur de la couche limite sont prises en compte dans les valeurs du champ de vitesse, et le brassage en résultant est pris en compte.

Le modèle dispose d'un certain nombre de paramètres libres, que l'on peut ajuster :

- Hg^0 est apporté dans la couche limite par un flux émis depuis la surface du manteau neigeux. Ce flux peut être ajusté en fonction de divers paramètres physiques : irradiation solaire, température, vent,...
- Hg^0 est détruit dans l'atmosphère, par oxydation, puis déposé rapidement à la surface du manteau neigeux. Cette oxydation est prise en compte via un flux de destruction au niveau de l'interface, Φ_d que l'on peut ajuster.
- Au-dessus de la couche limite, dans la troposphère libre, on fixe une concentration en Hg^0 constante : $[Hg^0]_c$. La troposphère libre constitue ainsi un réservoir.

L'ajustement de ces différents paramètres sera décrit dans le chapitre 4.

L'utilisation de ce modèle va ainsi permettre d'interpréter beaucoup plus efficacement les mesures en Hg^0 atmosphérique. En effet, des effets physiques (oscillations de la couche limite, mélange,...) et chimiques (oxydation de Hg^0) se mêlent, et les concentrations mesurées dans l'atmosphère résultent de ces deux aspects. Le modèle permet donc de décrire les aspects physiques, et de discrétiser les effets chimiques. Nous y reviendrons en détail au chapitre 4.

2.2 Prélèvement, analyse et exploitation de l'air du névé

L'exploitation du névé polaire comme archive environnementale nécessite deux étapes. La première, sur le terrain, va consister à extraire l'air du névé, et à l'analyser in-situ. Il en ressort un profil de concentrations en Hg^0 en fonction de la profondeur. La diffusion dans le névé étant un phénomène probabiliste, il faut ensuite modéliser ces processus pour dater l'air, et obtenir un profil de Hg^0 en fonction du temps.

Nous allons décrire ici les différentes étapes, expérimentales et de modélisation, autour des deux névés étudiés dans le cadre de cette étude : celui de NEEM, dont les résultats seront détaillés au chapitre 3, et celui de Dôme C, dont l'étude n'a pas pu aboutir du fait de problèmes logistiques, mais dont les résultats préliminaires seront discutés au chapitre 5.

2.2.1 Obtention du profil de Hg^0 dans l'air du névé

Pour obtenir le profil de concentration en mercure élémentaire gazeux Hg^0 dans le névé, deux étapes sont nécessaires. Il faut d'abord extraire l'air du névé, puis l'analyser pour mesurer les concentrations en mercure.

2.2.1.1 Extraction de l'air du névé

Nous avons vu (cf paragraphe 1.7.2) que le névé, au contraire de la glace, est un milieu poreux, où l'air peut circuler plus ou moins librement en fonction de la densité et de la tortuosité. La méthode ne va donc pas consister à étudier l'air des carottes prélevées, mais à pomper directement de l'air dans le névé, aux profondeurs déterminées au préalable.

2.2.1.1.1 Principe général

- **Le forage**

La première étape consiste à forer le névé, à la profondeur souhaitée. Pour ce faire, un carottier mécanique est utilisé. La carotte extraite est réservée aux études physiques de la structure du névé. L'air va être prélevé directement dans le trou.

- **Le pompage**

Une fois le trou creusé, un manchon gonflable y est introduit. Celui-ci est parcouru par diverses lignes permettant de le gonfler, et de prélever l'air au fond du névé (nous détaillerons au paragraphe suivant les différents systèmes utilisés à NEEM et à Dôme C). Une fois le manchon

gonflé, l'étanchéité est faite, et l'air est prélevé directement au fond du trou. Un temps de purge est nécessaire, du fait des perturbations causées par le forage. La purge est surveillée en mesurant les concentrations de CO_2 , nous y reviendrons. Après ce temps de purge, l'air extrait est l'air se trouvant à la profondeur considérée.

- **L'exploitation**

L'air extrait du névé peut alors être introduit et transporté dans des bouteilles, qui seront analysées ultérieurement en laboratoire, ou analysé directement in-situ, ce qui est le cas du mercure (cf paragraphe 2.2.1.2).

Nous allons voir maintenant les spécificités des deux opérations de pompage, à NEEM et à Dôme C.

2.2.1.1.2 Extraction de l'air à NEEM La campagne d'étude du névé à NEEM a été réalisée en collaboration avec l'équipe de David Etheridge du CSIRO, Melbourne, Australie.

Le camp pour le pompage d'air sur le site de NEEM était situé à environ 1,8 km au sud-ouest du camp principal de NEEM, aux coordonnées $77^{\circ}25.898N$, $51^{\circ}06.448W$, à une altitude de 2452 m, en juillet 2009. La position du camp est telle que les vents dominants le préserve des activités du camp, et de la potentielle influence de la piste d'avion. Le camp était constitué de tentes pour protéger les instruments, et alimenté par un groupe électrogène situé à 80 mètres du camp, en aval des vents dominants. Cette situation est résumée sur la figure 2.6

Le carottier utilisé est un carottier mécanique de 3 pouces, fourni par la logistique de NEEM (voir figure 2.6), et permettant généralement d'extraire des carottes entre 1,0 et 1,2 mètres. Une opération de pompage d'air du névé a eu lieu l'année précédente, en 2008, les propriétés physiques du névé ont donc déjà été étudiées. Les équipes du CRREL/Dartmouth ont néanmoins étudié la structure du névé à partir de la carotte extraite.

Le matériel utilisé pour l'extraction de l'air du névé a été réalisé par l'équipe de David Etheridge au CSIRO, Australie. Il est constitué d'un manchon en butyle de 3 mètres de long et de 100 mm de diamètre, bouché par des têtes en aluminium, et parcouru par deux lignes en nylon de $3/8''$ de diamètre et de 100 mètres de longueur pour le prélèvement, et connecté à une ligne de $1/4''$ de diamètre utilisée pour le gonflage du manchon. Ce gonflage est réalisé avec une pompe à diaphragme $15 - 25 L.min^{-1}$, également fournie par le CSIRO. Une photographie du manchon se trouve sur la figure 2.6.

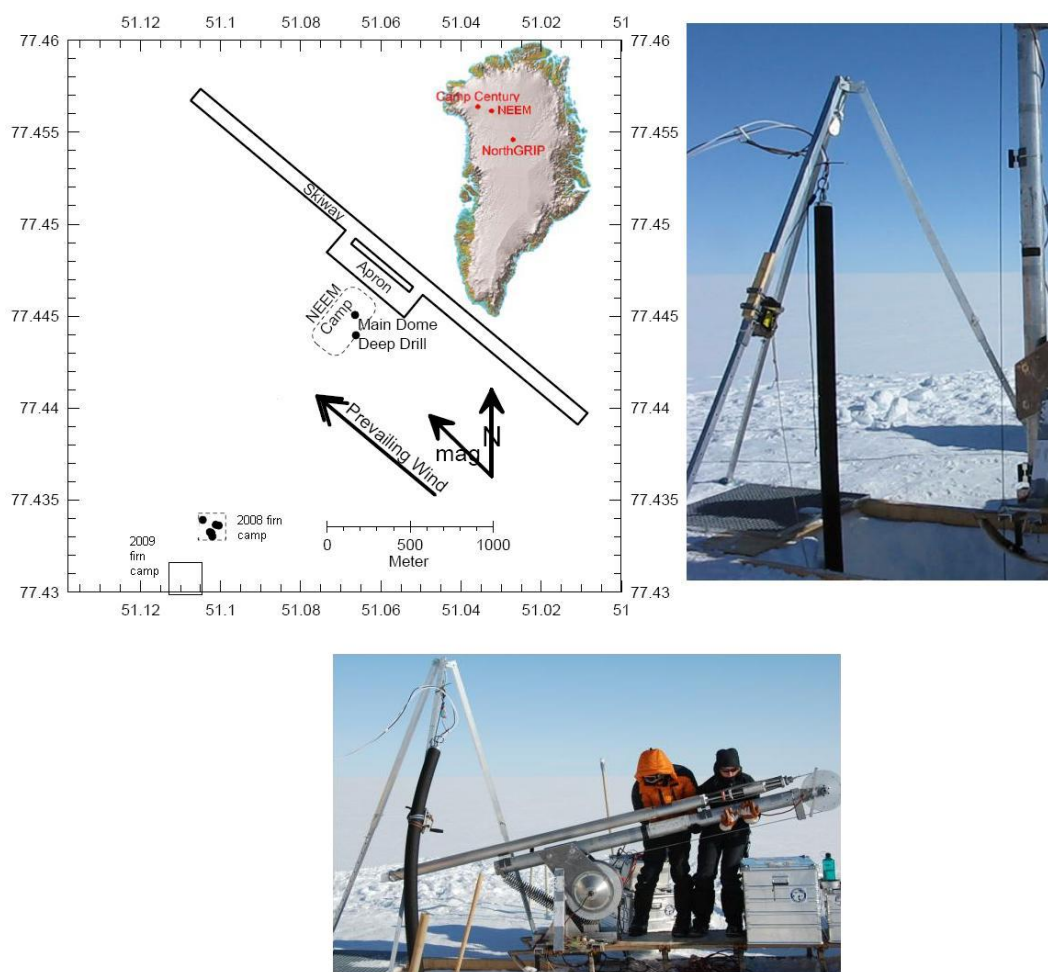


FIGURE 2.6 – A gauche, situation géographique du site de pompage. A droite, photographie du manchon. En bas, photographie du carottier

Une fois le manchon gonflé, le CO_2 est mesuré en utilisant la pompe du CSIRO et un analyseur Sick-Maihak 710, prêté par l'université de Bern. Cette mesure permet à la fois de vérifier que le trou a bien été purgé (les niveaux de CO_2 se stabilisent après un certain temps, indiquant que la purge est terminée). La figure 2.7 montre l'évolution de la mesure de la concentration en CO_2 . Dans un premier temps, celle-ci augmente, du fait de l'air atmosphérique introduit dans le trou en descendant le manchon, puis cette valeur diminue au fil de la purge, jusqu'à se stabiliser, après 15-20 minutes, indiquant que l'air extrait est bien de l'air non contaminé.

De plus, les concentrations de CO_2 dans l'atmosphère ayant augmenté depuis un siècle, et étant bien connues, cette mesure de CO_2 donne une indication de l'âge moyen à la profondeur considérée, et permet d'aider à la décision des profondeurs à étudier. Dans le cadre de cette campagne, les me-

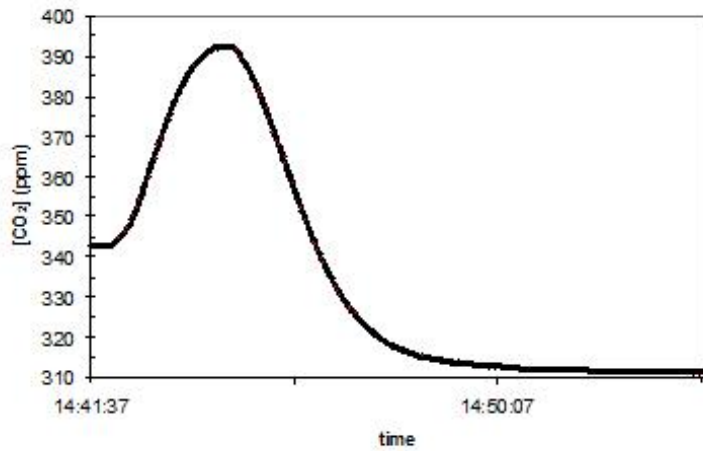


FIGURE 2.7 – Variations des concentrations en CO_2 au cours de la purge

sures ont été effectuées à 10, 20, 30, 39, 51, 60, 62, 64, 67, 69, 72, 73, 74, 75 et 76 mètres sous la surface. Une autre mesure de CO_2 est effectuée une fois les différents prélèvements effectués, afin de vérifier que la concentration de CO_2 n'a pas varié, ce qui indiquerait que l'air prélevé n'a plus la même origine.

Une fois le trou purgé, les prélèvements peuvent être effectués. Le protocole est le suivant. Dans un premier temps, des bouteilles sont remplies pour le CSIRO, ce qui prend environ 40 minutes. Le mercure élémentaire gazeux Hg^0 est ensuite mesuré pendant 90 minutes, selon la procédure décrite plus loin, au paragraphe 2.2.1.2. Enfin, des cylindres haute pression sont remplis pour le UEA/IMAU. Pour les mesures de mercure, une pompe avec revêtement en *Teflon*TM indépendante a été utilisée, afin d'éviter les éventuels problèmes de contamination dus aux pompes métalliques. Seules les lignes nylon de prélèvement étaient communes. Le schéma 2.8 montre l'agencement des différentes parties de l'expérience.

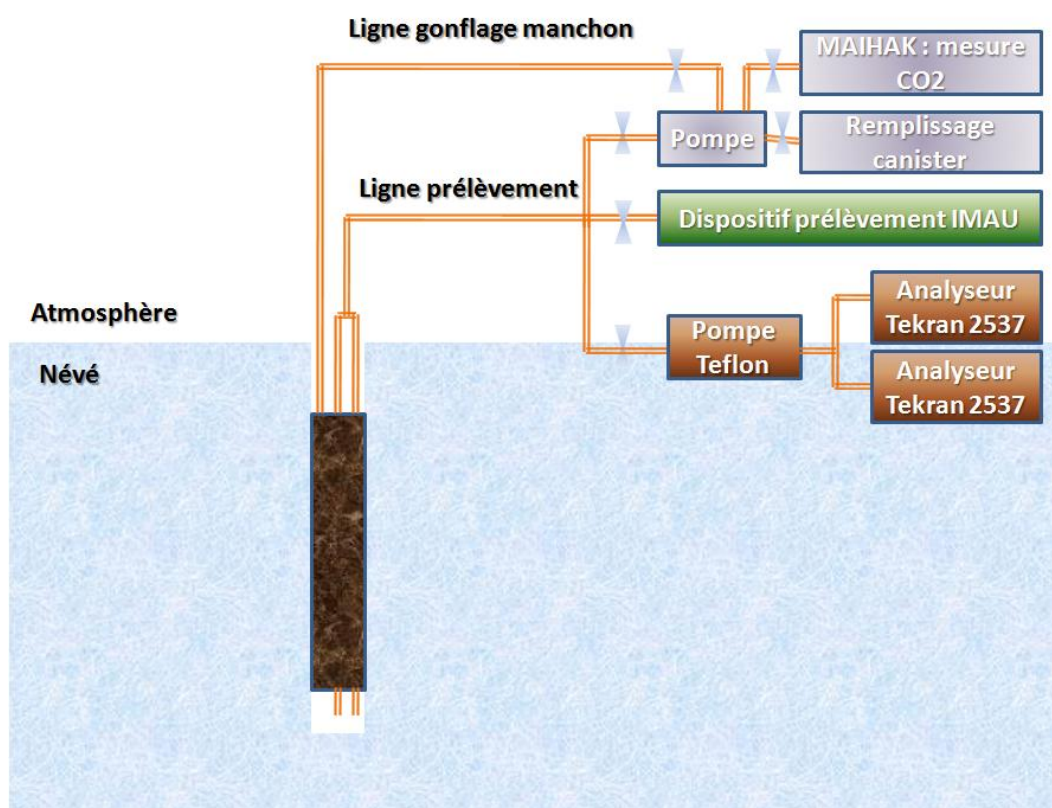


FIGURE 2.8 – Représentation schématique de l'agencement des différentes parties de l'expérience de pompage à NEEM, associées aux différents laboratoires impliqués

2.2.1.1.3 Extraction de l'air à Dôme C La campagne à Dôme C s'est déroulée en janvier 2009, dans le cadre du programme Glaciologie 902 de Jean-Marc Barnola. Cette campagne s'est articulée autour de deux axes : une étude de la réactivité du mercure en surface, détaillée au chapitre 4, et une étude de l'air du névé. Des problèmes logistiques n'ont pas permis de terminer cette étude. Nous présenterons cependant au chapitre 5 les résultats obtenus, qui doivent permettre d'évaluer la faisabilité de cette expérience.

Le pompage d'air a été effectué à proximité de la tour américaine, à 2 km à l'ouest de la station Concordia, en amont des vents dominants pour éviter d'éventuels problèmes de contamination dus aux activités de la base, aux coordonnées $75^{\circ}06.1S$, $123^{\circ}23.7E$, à une altitude de 3233 mètres. Le camp est constitué d'une tente pour abriter les appareils (cf photographie figure 2.9). Un groupe électrogène a été utilisé pour approvisionner le carottier et les divers instruments, il était situé à 100 mètres du trou de forage, en aval des vents dominants.

Un carottier mécanique permettant d'obtenir un trou de 130 mm de diamètre a été utilisé, et des carottes de 1,1 à 1,3 mètres ont été obtenues. La structure physique du névé ayant déjà été étudiée dans le cadre du programme FIRETRACC, en 1999, nous n'avons pas étudié les carottes extraites.



FIGURE 2.9 – Photographies du site de pompage, avec le carottier de forage et la tente, à gauche, et de la tête inférieure du manchon, à droite

Le pompage de l'air du névé étant propre au LGGE, le matériel d'extraction de l'air du névé a été développé et testé au sein du laboratoire. Le manchon choisi est en parablond, diamètre intérieur de 115 mm et 3 mm d'épaisseur, et 3 mètres de longueur. Les terminaisons du manchon sont des têtes en aluminium, parcourues par trois lignes : une ligne de prélèvement, une ligne de purge et une ligne de gonflage du manchon. On peut voir la position de ces différentes lignes sur la figure 2.10. Ces trois lignes sont en synflex (intérieur aluminium), de diamètre 6 mm, et de longueur 120 mètres. La ligne de gonflage est reliée au haut du manchon, et permet de réaliser l'étanchéité. Les deux autres lignes traversent le manchon. La ligne de purge s'arrête juste en dessous du manchon et permet de pomper l'air en contact direct avec la tête en aluminium, afin d'éviter une éventuelle contamination de celle-ci. La ligne de prélèvement descend plus bas, et permet d'extraire l'air du névé.

Le gonflage du manchon est réalisé avec une pompe métallique à diaphragme Vacubrand. Pour valider l'efficacité de ce dispositif avant l'envoi sur le terrain, des tests de fuite, ainsi que des tests de gonflage en enceinte calorifugée à -60°C ont été effectués. En effet, à ces basses températures, le manchon est sensiblement plus rigide, et le gonflage nécessite de plus fortes pressions. Ces tests se sont avérés concluants.

Une fois le manchon gonflé, la concentration en CO_2 est mesurée avec un appareil LI-COR, afin de contrôler la purge du trou. Nous avons néanmoins eu beaucoup de problèmes de stabilisation de cet appareil, du fait de problèmes de stabilité du groupe électrogène. Néanmoins, la stabilisation des

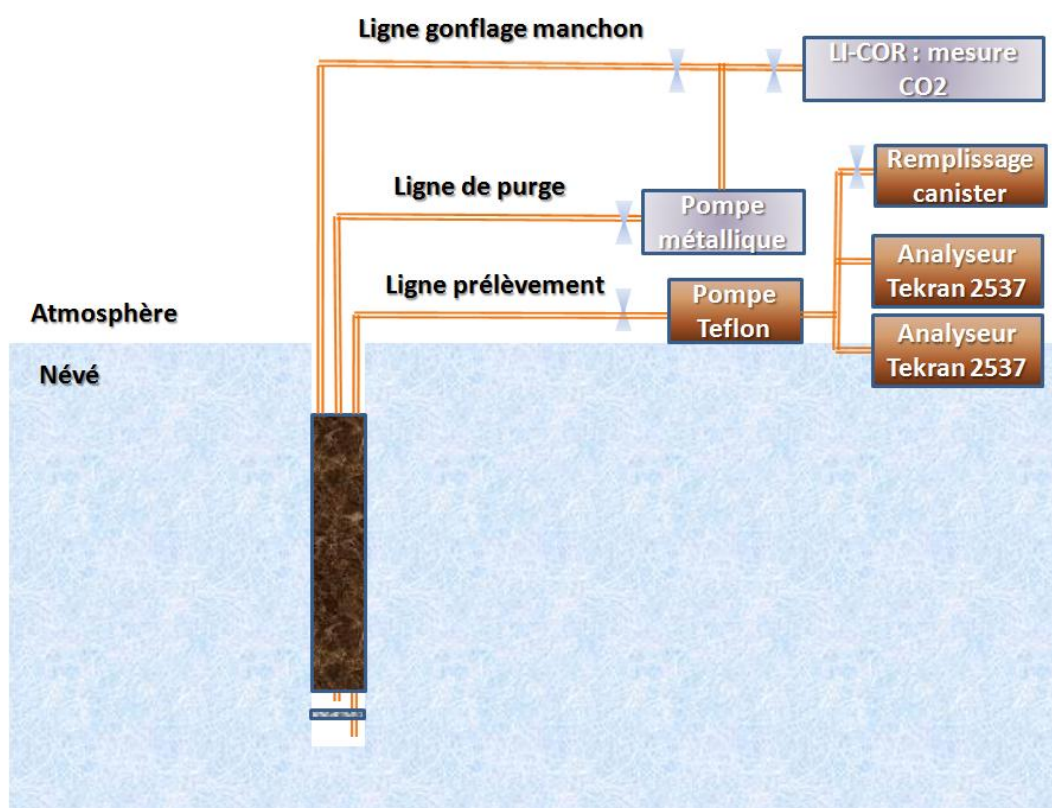


FIGURE 2.10 – Représentation schématique de l'agencement des différentes parties de l'expérience de pompage à Dôme C

niveaux de Hg^0 permet également d'évaluer cette purge.

Le dispositif de mesure est le même que celui utilisé à NEEM, et sera décrit au paragraphe suivant. L'opération de pompage étant consacrée uniquement au mercure, celui-ci était mesuré également pendant la purge, ce qui permet de voir la décroissance, puis la stabilisation de la concentration en Hg^0 . De plus, les temps de prélèvements ont été ajustés en fonction du résultat des mesures, nous y reviendrons au chapitre 5.

Un remplissage de bouteilles avait été prévu, néanmoins, les problèmes logistiques n'ont pas permis de réaliser cette opération. Le dispositif de remplissage apparaît ainsi sur la figure 2.10.

2.2.1.2 Analyse de l'air extrait du névé

L'air extrait du névé est ensuite analysé en mercure grâce à un analyseur Tekran 2537A, comme pour les mesures atmosphériques et dans l'air de la neige. Le schéma de principe de la mesure est décrit sur la figure 2.11.

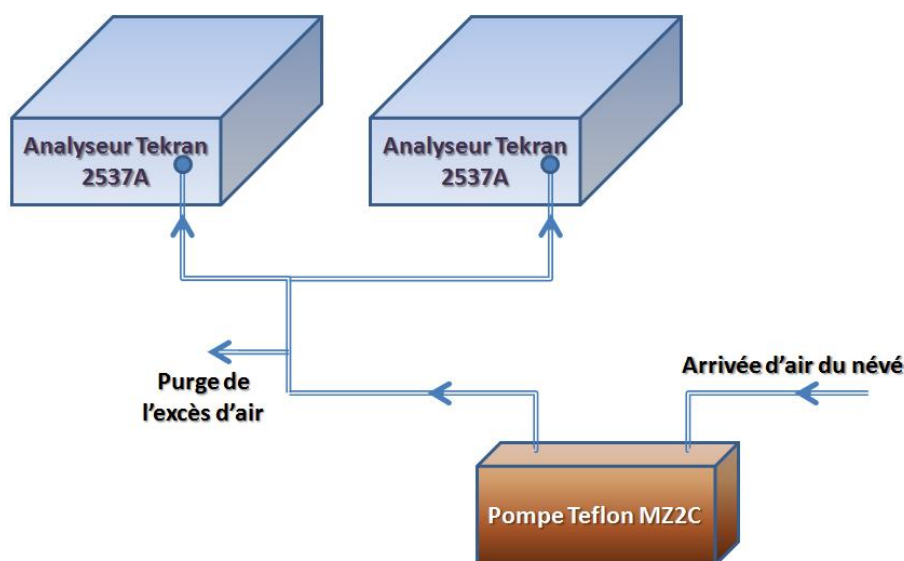


FIGURE 2.11 – Représentation schématique de la ligne d'analyse en Hg^0 , pour les campagnes de Neem et Dôme C

La ligne d'analyse est donc constituée d'une pompe teflon (Vacuubrand, MZ2C), et de deux analyseurs 2537A. L'analyseur Tekran possède déjà une pompe interne, cependant, celle-ci ne va pas être assez puissante pour effectuer les mesures au fond du névé. En effet, les lignes de prélèvement sont longues (100 mètres à Neem, 120 mètres à Dôme C), ce qui crée une perte de charge importante. De plus, nous avons vu que la porosité ouverte diminue avec la profondeur, encore plus rapidement quand on approche du close-off. La résistance au pompage devient alors prépondérante, et la pompe teflon d'appoint, nécessaire. Pour ces deux campagnes, nous avons utilisé cette pompe, dont la propreté en mercure a été vérifiée. Les pompes métalliques utilisées par les autres équipes à Neem, ou la pompe métallique utilisée pour le gonflage du manchon à Dôme C, auraient occasionné de fortes contaminations, rendant la mesure inexploitable.

L'usage de deux analyseurs permet d'identifier une éventuelle dérive d'un des instruments. La purge d'excès d'air permet de réguler le flux d'air dans les analyseurs ($1 \text{ L} \cdot \text{min}^{-1}$ en pratique).

Des tests de contamination ont été effectués en laboratoire avant l'envoi du matériel, puis sur site. En laboratoire, nous avons testé la propreté de la ligne complète et de la pompe en plaçant en amont un filtre à Hg^0 . Il en est ressorti des niveaux de Hg^0 inférieurs à la limite de détection, ce qui indique une non contamination dans la chaîne de mesure.

Pendant les campagnes de mesure, nous avons testé de la façon suivante

les diverses sources de contamination possibles :

- **Contamination due au forage et à l'introduction du manchon**

Nous avons vu au paragraphe précédent que la mesure des concentrations en CO_2 permet de s'affranchir de cette contamination, et de savoir à quel moment l'air introduit depuis la surface par le forage et la descente du manchon est purgé.

- **Contamination des lignes de prélèvement**

Les lignes nylon à Neem, et synflex à Dôme C ont été testées à plusieurs reprises tout au long de la campagne. A Dôme C, nous avons placé un filtre à Hg^0 en bout de ligne, et vérifié que les niveaux mesurés étaient inférieurs à la limite de détection. A Neem, l'utilisation de ce filtre aurait risqué de perturber les mesures des autres équipes (filtre en carbone), nous avons donc procédé différemment : nous avons mesuré l'air atmosphérique à travers les lignes de prélèvement, puis l'air atmosphérique directement, et vérifié l'adéquation des mesures.

- **Contamination due à la pompe**

A plusieurs reprises, nous avons vérifié une éventuelle contamination par la pompe, en procédant de la même façon que pour les tests en laboratoire : système complet et filtre à Hg^0 en amont. Ces tests n'ont pas révélé de contamination.

- **Incertitude liée à la mesure**

L'incertitude associée à chaque profondeur dépend de la dispersion des points de mesure, et de l'incertitude propre à l'instrument. En pratique, à Neem, la principale cause d'incertitude vient de l'instrument, l'écart type à une profondeur donnée étant beaucoup plus faible que l'incertitude brute de l'instrument. En revanche, à Dôme C, les niveaux mesurés étant beaucoup plus faibles (cf chapitre 5), l'incertitude de mesure résultera principalement des problèmes de reproductibilité de la mesure.

2.2.2 Modélisation de la diffusion des gaz dans le névé

Nous avons vu au paragraphe 1.7.2.1 que le névé est un milieu poreux où l'air peut circuler librement. Il en résulte une distribution d'âge à une profondeur donnée, et pas un âge unique. L'interprétation du profil de concentrations dans le névé nécessite donc de modéliser ces processus de diffusion afin de déterminer un scénario atmosphérique associé à un profil dans le névé.

Dans cette partie, nous allons voir quels processus physiques entrent en jeu dans ces phénomènes de transport, et comment les modéliser quantitativement. Ceci permettra de résoudre le problème direct, à savoir déterminer le profil de concentration dans le névé en faisant diffuser un scénario atmosphérique en son sein. Le modèle direct de diffusion des gaz dans le névé a été développé par Laurent Arnaud au sein du LGGE [Arnaud, 1997].

Néanmoins, le problème qui se pose ici est un problème inverse, puisqu'on veut déterminer un scénario atmosphérique à partir d'un profil de concentration dans le névé. Nous verrons dans la partie suivante (2.2.3) comment résoudre ce problème inverse en ayant au préalable paramétré le problème direct. La résolution du problème inverse a été développée par Vincent Rommelaere au LGGE (cf [Rommelaere, 1997, Rommelaere et al., 1997]), et nous verrons comment nous avons adapté ce modèle à l'étude du mercure dans le névé. La figure 2.12 représente schématiquement les problèmes direct et inverse pour fixer les idées.

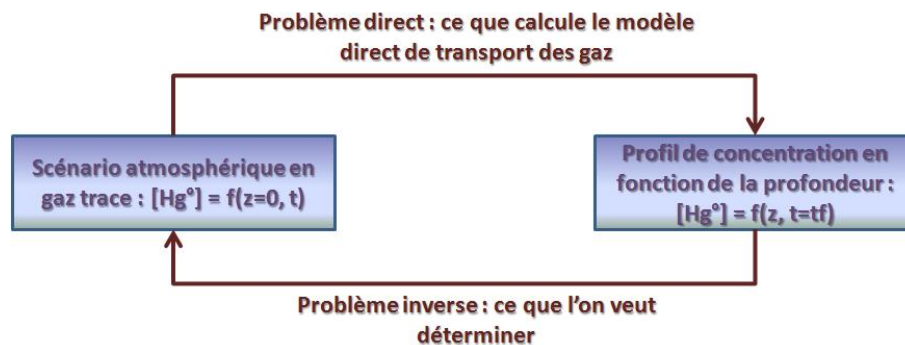


FIGURE 2.12 – Problème direct et problème inverse

2.2.2.1 Le transport des gaz dans le névé

La première étape dans la caractérisation de la réponse du névé à un scénario atmosphérique va consister à déterminer les différents flux de transport des gaz dans le névé. Pour cela, il convient au préalable de faire quelques hypothèses simplificatrices. Nous rapportons ici directement la modélisation entreprise par [Arnaud, 1997] et [Rommelaere, 1997].

- Le névé est considéré comme isotherme, et l'accumulation constante sur la période d'étude. Les conditions climatiques sont supposées stables, et les gradients de températures limités aux dix premiers mètres du névé, le reste étant considéré à température constante.

- On suppose de plus que la structure physique du névé n'a pas varié pendant la période de temps modélisée.
- Enfin, on considère le névé unidimensionnel, en négligeant les éventuels gradients horizontaux.

Ces hypothèses permettent de simplifier considérablement le problème. Il en résulte les transports suivants, représentés sur la figure 2.13. Les mesures de concentrations en mercure étant des mesures par unité de volume (en $ng.m^{-3}$), nous avons besoin de décrire à la fois le transport de l'air dans le névé, et le transport de l'espèce trace étudiée, Hg^0 dans notre cas.

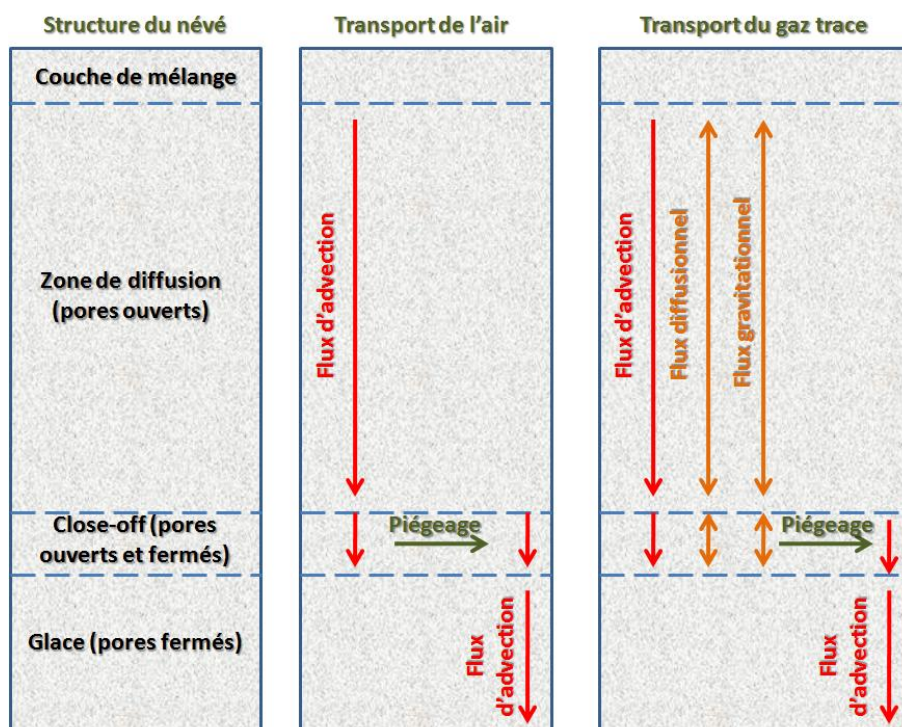


FIGURE 2.13 – Représentation schématique des flux d'air et de gaz trace dans les différentes zones du névé et dans la glace

Pour l'air, le transport va résulter d'un flux d'advection du au piégeage. Dans le cas de l'étude d'un gaz trace, des flux diffusionnel et gravitationnel vont s'ajouter.

- **Flux d'advection**

Ce flux résulte de l'advection des couches du névé du fait de l'accumulation. Ces couches sont donc entraînées vers le bas, et entraînent avec

elles les pores fermés, créant ainsi un piégeage de nouvelles molécules d'air, et donc un effet d'aspiration d'air dans le névé.

- **Flux diffusionnel**

Dans le cas du gaz trace, il peut exister un gradient de concentration dans le névé, et donc un transport des molécules par diffusion.

- **Flux gravitationnel**

La différence de masse moléculaire entre les molécules d'air et les molécules de gaz trace va engendrer un enrichissement en molécules lourdes vers le fond, et un appauvrissement en molécules légères.

2.2.2.2 Les équations de conservation

L'application d'un bilan de quantité de matière (air ou gaz trace) à chacune des couches du névé permet d'obtenir des équations de conservation, dans les pores ouverts et dans les pores fermés. [Rommelaere, 1997] et [Arnaud, 1997] décrivent en détail ces équations. Nous allons ici les rappeler. Les équations sont décrites ici en coordonnées Eulériennes, et l'axe vertical orienté vers le bas, ce qui donne des flux d'advection et des vitesses d'écoulement positifs.

2.2.2.2.1 Equation de conservation de la glace Il s'agit ici simplement d'une équation de conservation de H_2O solide dans le matériau névé, incompressible.

$$\frac{\partial \rho}{\partial t} + \nabla(\rho \vec{v}) = 0 \quad (2.1)$$

avec : ρ masse volumique du névé
 \vec{v} vecteur vitesse d'enfoncement des couches
 t temps

Cependant, en ajoutant l'hypothèse de névé stationnaire et d'accumulation constante, cette équation s'intègre et on obtient simplement :

$$\rho v = a_s \quad (2.2)$$

où a_s désigne l'accumulation en surface.

2.2.2.2.2 Equations de conservation dans les pores ouverts Pour l'air comme pour le gaz trace, la variation de la quantité de matière est décrite par :

$$\frac{\partial q}{\partial t} = -\frac{\partial J}{\partial z} - P \quad (2.3)$$

avec :

q	nombre de moles d'air ou de gaz trace, par unité de volume, présentes dans les pores ouverts du névé (en $mol.m^{-3}$)
t	temps (en s)
J	flux vertical (d'air ou de gaz trace), compté positivement vers le bas (en $mol.m^{-2}.s^{-1}$)
z	profondeur dans le névé (en m)
P	terme de piégeage entraînant l'advection d'air ou de gaz trace à la fermeture des pores (en $mol.m^{-3}.s^{-1}$)

La différence entre l'air et le gaz trace va se trouver dans la forme du terme de flux vertical J . Dans le cas de l'air, le transport est dû uniquement au flux d'advection. Dans le cas du gaz trace, il faut prendre également en compte les flux diffusionnel et gravitationnel (cf paragraphe 2.2.2.1).

- dans le cas de l'air

$$J_{air} = q_{air}w \quad (2.4)$$

avec :

q_{air}	quantité d'air des pores ouverts (en $mol.m^{-3}$)
w	vitesse du flux d'air créé par l'advection des couches profondes (en $m.s^{-1}$)

- dans le cas du gaz trace

$$J_{gaz} = q_{gaz}w - fD_{eff} \left(\frac{\partial c_{gaz}}{\partial z} - \frac{Mgc_{gaz}}{RT} \right) \quad (2.5)$$

avec :

f	porosité ouverte : il s'agit de la proportion volumique de pores ouverts, sans dimension
q_{gaz}	quantité de gaz dans les pores ouverts (en mol)
c_{gaz}	concentration en gaz trace dans les pores ouverts (en $mol.m^{-3}$). Elle se définit donc par le quotient de q_{gaz} par f
w	vitesse d'entraînement de l'air résultant de l'advection des couches profondes (en $m.s^{-1}$)
D_{eff}	coefficient de diffusion moléculaire effectif du gaz dans l'air (en $m^2.s^{-1}$)
M	masse molaire du gaz considéré (en $kg.mol^{-1}$)
R	constante des gaz parfaits (= $8,314 kg.m^2.s^{-2}.mol^{-1}.K^{-1}$)
g	accélération de pesanteur (= $9,81 m.s^{-2}$)
T	température annuelle moyenne en surface du site, considérée constante dans le névé par hypothèse (en K)

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

2.2.2.2.3 Equations de conservation dans les pores fermés L'équation dans les pores fermés fait intervenir à la fois le processus de densification dans le névé et le processus de fermeture des pores. Il en ressort l'équation suivante, qui a la même forme pour les molécules d'air et pour les molécules de gaz trace, puisqu'elle résulte seulement de la fermeture des pores.

$$\frac{\partial q^b}{\partial t} + \frac{\partial(vq^b)}{\partial z} = P \quad (2.6)$$

avec :

q^b	quantité d'air ou de gaz trace dans les pores fermés (en $mol.m^{-3}$)
v	vitesse d'enfoncement des couches (en $m.s^{-1}$)
P	terme de piégeage, le même que précédemment (en $mol.m^{-3}.s^{-1}$)

2.2.2.3 Paramétrisation du modèle direct de diffusion

La résolution du système d'équations précédent, auquel s'ajoute les conditions aux limites appropriées, implique la connaissance d'un certain nombre de paramètres, propres à la structure du névé et au site d'études, mais aussi

au gaz trace considéré.

- Concernant le névé, les équations précédentes font intervenir des paramètres climatiques de surface :
 - **La température moyenne annuelle du site**, T , supposée constante dans le névé (en dessous des 10 premiers mètres).
 - **L'accumulation de surface**, A_s , également supposée constante dans le temps.
- Trois profils, traduisant la structure physique du névé, sont également nécessaires à sa paramétrisation :
 - **Le profil de densité** permettra d'obtenir la variation de la masse volumique ρ en fonction de la profondeur. En pratique, la densité est mesurée directement à partir de la carotte extraite. Cependant, [Herron and Langway, 1980], [Barnola et al., 1991] ou [Arnaud et al., 2000] proposent de déterminer ce profil en modélisant la densification.
 - **Le profil de porosité fermée**, f , permet de déterminer, via la porosité totale (déterminée à partir du profil de densité), la porosité ouverte. Nous avons vu que la porosité ouverte intervient dans le terme de transport J . Les porosités totales et fermées interviennent quant à elles dans le terme de piégeage P . La détermination du profil de porosité fermée est généralement expérimentale, à partir de l'étude d'échantillons issus du carottage. [Goujon et al., 2003] proposent également une détermination par une formule empirique, basée sur l'extrapolation des résultats obtenus sur les sites de Vostok, GRIP et DE08.
 - **Le profil de tortuosité**, noté $\gamma(z)$, permet de déterminer le coefficient de diffusion effectif du gaz, D_{eff} , et donc le profil de diffusivité. En effet, ce coefficient va dépendre du coefficient de diffusion en surface, $D^{surface}$, et de cette tortuosité qui va s'opposer à la diffusion, par la relation suivante :

$$D_{eff}(z) = \gamma(z) \cdot D^{surface} \quad (2.7)$$

La détermination expérimentale du profil de tortuosité est délicate. Elle est décrite par [Fabre et al., 2000] et consiste à appliquer les lois de diffusion en milieu poreux (première loi de Fick, équation de Van Deemter [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. On peut ainsi obtenir directement le coefficient de diffusivité effectif D_{eff} pour chaque échantillon de porosité différente, et donc le profil de diffusivité dans le névé.

Nous avons préféré une approche modélisatrice, moins lourde expérimentalement. Nous développerons cette méthode en détail dans le paragraphe suivant (paragraphe 2.2.2.4).

- Concernant le gaz trace, la résolution du système impose de connaître :
 - **Sa masse molaire M .**
 - **Sa diffusivité effective en surface, $D^{surface}$** qui permettra par suite de déterminer le profil de diffusivité à partir de l'équation 2.7. Ce coefficient est fonction de la température et de la pression, et peut être relié au coefficient tabulé à température et pression standards par la relation :

$$D^{surface}(T, P) = D(T_0, P_0) \cdot \frac{P_0}{P} \cdot \left(\frac{T}{T_0}\right)^{1,85} \quad (2.8)$$

- **Le scénario d'évolution atmosphérique** pendant la période de temps considérée. Ce scénario est nécessaire pour déduire, via le modèle direct, le profil diffusé dans le névé. Nous verrons au paragraphe 2.2.3 comment ce problème peut être inversé pour pouvoir déduire un scénario atmosphérique à partir du profil de concentrations dans le névé.

2.2.2.4 Détermination du profil de diffusion

Comme nous venons de le voir, l'obtention du profil de tortuosité permet de déduire le profil de diffusivité pour n'importe quel gaz, dès lors que l'on connaît son coefficient de diffusivité dans l'air, sous température et pression standards (cf équations 2.7 et 2.8). Il sera donc facile de déterminer les coefficients de diffusion de n'importe quel gaz à partir d'un profil de diffusion connu, à partir de la formule suivante, déduite des équations précédentes :

$$D_{Hg^0}(z) = D_{CO_2}(z) \cdot \frac{D_{Hg^0}^{Surface}(T, P)}{D_{CO_2}^{Surface}(T, P)} = D_{CO_2}(z) \cdot \frac{D_{Hg^0}^{Surface}(T_0, P_0)}{D_{CO_2}^{Surface}(T_0, P_0)} \quad (2.9)$$

Nous allons décrire ici la méthode modélisatrice permettant de déterminer ce profil de diffusivité pour le CO_2 , et qui permettra donc de déduire le profil de diffusivité de Hg^0 , nécessaire à l'interprétation du profil de concentration en Hg^0 dans le névé. Cette méthode a été développée par [Rommelaere, 1997], nous la synthétisons ici dans les grandes lignes.

Le modèle utilisé pour la détermination des coefficients de diffusivité est le modèle de diffusion dans le névé, en ayant les coefficients de diffusion comme paramètres libres. On utilise le CO_2 pour cette détermination, car le CO_2 est mesuré dans l'atmosphère depuis longtemps, et son scénario est donc bien contraint. On dispose de plus du profil de concentration en CO_2 , puisqu'il est utilisé pour vérifier la purge du trou avant les mesures (cf paragraphe 2.2.1.1). Le principe est donc de déterminer, par essais successifs, le meilleur profil de diffusion de CO_2 dans le névé. La méthode est présentée sur la figure 2.14.

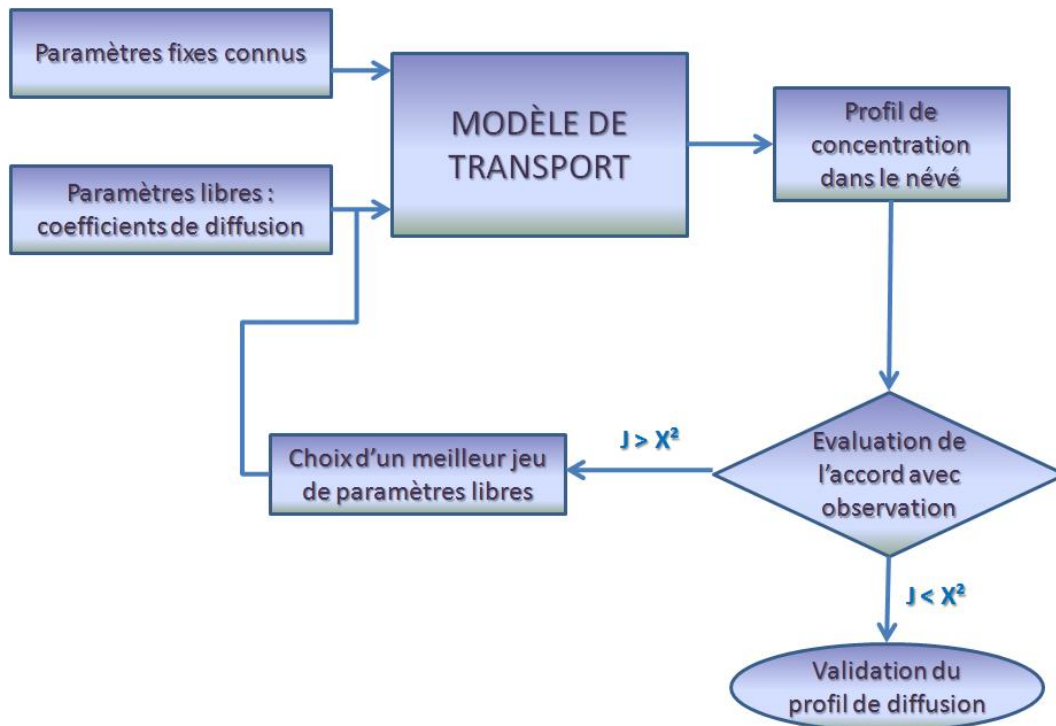


FIGURE 2.14 – Représentation schématique du principe d'ajustement des coefficients de diffusion, adapté de [Rommelaere, 1997]

Nous n'allons pas décrire en détail la procédure de minimisation. Le principe général est une minimisation sous contrainte de l'index de performance

J, défini par :

$$J = \frac{1}{2} \sum_{i=1}^n \left([CO_2]_{pre}(z_i) - [CO_2]_{mes}(z_i) \right)^2 \quad (2.10)$$

avec :

- z_i les différentes profondeurs de mesure dans le névé
- n le nombre de points de mesure dans le névé
- $[CO_2]_{pre}(z_i)$ la valeur de concentration en CO_2 prédite par le modèle à la profondeur z_i
- $[CO_2]_{mes}(z_i)$ la valeur de concentration en CO_2 mesurée à la profondeur z_i

On cherche ainsi à minimiser l'écart quadratique entre le profil de concentration en CO_2 mesuré dans le névé, et le profil de concentration en CO_2 dans le névé généré par le modèle en faisant diffuser le scénario atmosphérique connu.

Il se pose cependant le problème de la non-unicité de la solution. En effet, des solutions irréalistes physiquement peuvent répondre aux critères mathématiques. Pour pallier à cela, on impose aux coefficients de diffusion d'être positifs, croissants, et de s'annuler au fond du névé. En cherchant cette forme privilégiée de solution, l'expérience montre que l'on converge vers des résultats satisfaisants.

Il reste alors la question du critère d'arrêt, c'est-à-dire de savoir à quel moment le résultat est considéré suffisamment satisfaisant. Pour cela, on arrête la minimisation quand l'index de performance J devient inférieur à une valeur tabulée de la loi de Pearson, ce qui revient à faire un test du χ^2 pour savoir si les valeurs données par le modèle et par les mesures ont des chances d'appartenir à la même distribution normale. Cette méthode s'avère efficace en pratique. On pourrait être tenté de sur-contraindre le profil de diffusion en cherchant à atteindre un degré d'adéquation très inférieur au χ^2 , mais dans ce cas, le profil des coefficients de diffusion peut devenir complètement irréaliste.

La figure 2.15 montre des exemples de profils de diffusion pour le CO_2 , reconstruits à partir des données mesurées à NEEM et à Summit.

Une fois ce profil de diffusion obtenu, la paramétrisation du modèle de diffusion dans le névé est complète, et l'on peut alors envisager la reconstruction de l'atmosphère passée en Hg^0 .

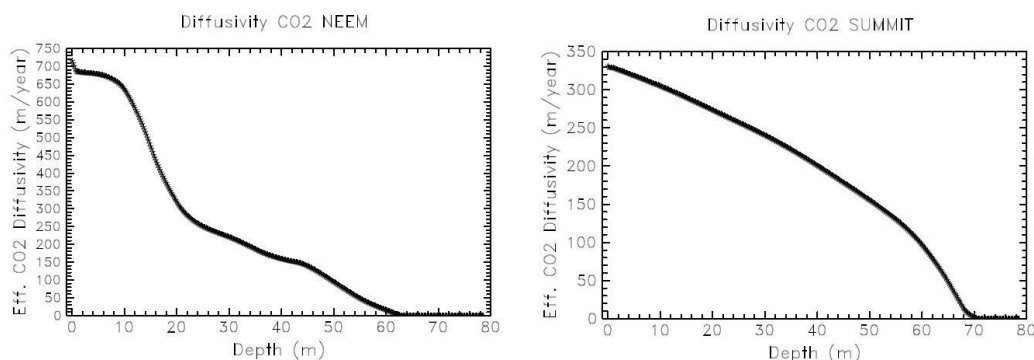


FIGURE 2.15 – Exemples de profils de diffusion reconstruits pour le CO_2 obtenus pour NEEM (à gauche) et Summit (à droite)

2.2.3 Reconstruction de l’atmosphère du passé en mercure

Le modèle de transport des gaz dans le névé est maintenant paramétré, on peut donc, dès lors que l’on connaît le coefficient de diffusion dans l’air et le scénario atmosphérique pour un gaz donné, déterminer son profil de concentration dans le névé. Nous avons déjà évoqué que le problème posé est inverse, et nous allons, dans cette partie, voir comment on peut, en utilisant ce modèle direct, reconstruire le scénario atmosphérique du gaz qui nous intéresse, à savoir Hg^0 . Pour ce faire, nous allons commencer par définir la fonction de transfert air-névé. Les méthodes utilisées dans cette partie ont été développées par [Rommelaere, 1997], à partir des méthodes théoriques décrites par [Tarantola, 1987].

2.2.3.1 Fonction de transfert air-névé

On peut montrer que le modèle de transport des gaz dans le névé est linéaire par rapport aux concentrations atmosphériques. Intuitivement, cela revient à dire que si l’on multiplie par deux la concentration atmosphérique à chaque instant, les concentrations dans le névé seront également multipliées par deux. Cette linéarité peut être démontrée. Dès lors, cela revient à dire que l’on peut associer un opérateur linéaire au transport des gaz dans le névé, et, matriciellement, cela peut se traduire par une opération du type :

$$[G] \vec{m} = \vec{d} \quad (2.11)$$

avec :	
$[G]$	matrice fonction de transfert, de taille $n \times m$ où m est le nombre de pas temporels, et n le nombre de pas de profondeur du modèle direct
\vec{m}	vecteur de taille m , contenant les valeurs discrètes au cours du temps des concentrations atmosphériques
\vec{d}	vecteur de taille n , contenant les valeurs de concentration au sein du névé

C'est cet opérateur $[G]$ que l'on appelle fonction de transfert. Cet opérateur va dépendre du gaz considéré puisqu'il fait intervenir sa masse molaire et le profil de diffusion associé à ce gaz (cf paragraphe 2.2.2.2). Il est à noter que l'équation 2.11 traduit directement la réponse du névé à un scénario atmosphérique, c'est-à-dire le modèle direct, et toutes les équations de conservation vues au paragraphe 2.2.2.2. Pour résoudre le problème direct, il suffit donc d'inverser cette équation, c'est-à-dire inverser la matrice $[G]$. Nous verrons dans le paragraphe suivant (2.2.3.2) comment l'on procède. Nous allons d'abord nous intéresser à la méthode de détermination de cette fonction de transfert $[G]$.

En pratique, on détermine $[G]$ en calculant la réponse impulsionnelle du névé, c'est-à-dire la réponse à un Dirac temporel du gaz considéré. On peut ainsi construire, terme par terme, la matrice $[G]$.

Nous allons ici, pour fixer les idées, expliciter la signification de cet opérateur $[G]$. Pour cela, commençons par remarquer qu'il est équivalent à une fonction des deux variables âge de l'air (t) et profondeur (z). Cette fonction est appelée fonction de Green, notons la $G(z,t)$.

A t_0 fixé, $G(z,t_0)$ va être la réponse du névé à un Dirac au temps $t = t_0$, et correspond à la densité de probabilité de présence du gaz trace en fonction de la profondeur. La figure 2.16 montre les fonctions $G(z)$ pour différents âges du gaz, sur l'exemple du CO_2 sur le site de NEEM. On obtient ainsi en pratique des courbes en cloche, dont le maximum correspond à la profondeur à laquelle a principalement diffusé l'impulsion de Dirac.

A z_0 fixé, $G(z_0,t)$ est la densité de probabilité de présence du gaz trace en fonction du temps : on obtient ainsi sa distribution en âge à la profondeur z_0 . La figure 2.17 montre les distributions $G(t)$ pour différentes profondeurs, toujours sur l'exemple du CO_2 . On a ainsi une idée de l'âge moyen aux profondeurs considérées. On remarque que l'âge du gaz augmente très lentement

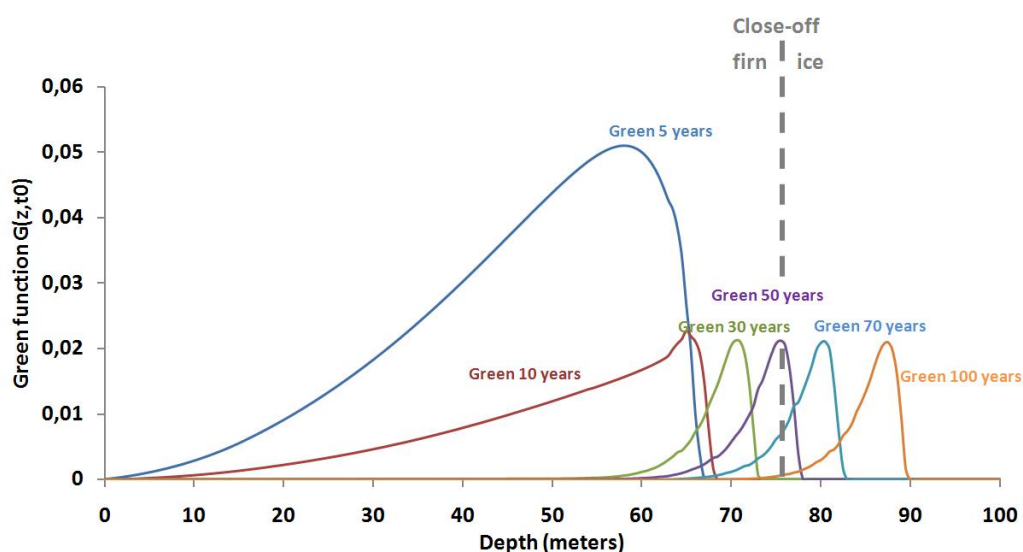


FIGURE 2.16 – Fonction de Green en fonction de la profondeur z pour différentes valeurs de l'âge du gaz, ici le Hg^0 sur le site de NEEM, et la transition névé-glace, à 76 mètres

dans toute la partie supérieure du névé, puis qu'il va augmenter beaucoup plus rapidement dès lors que l'on entre dans la zone de fermeture des pores.

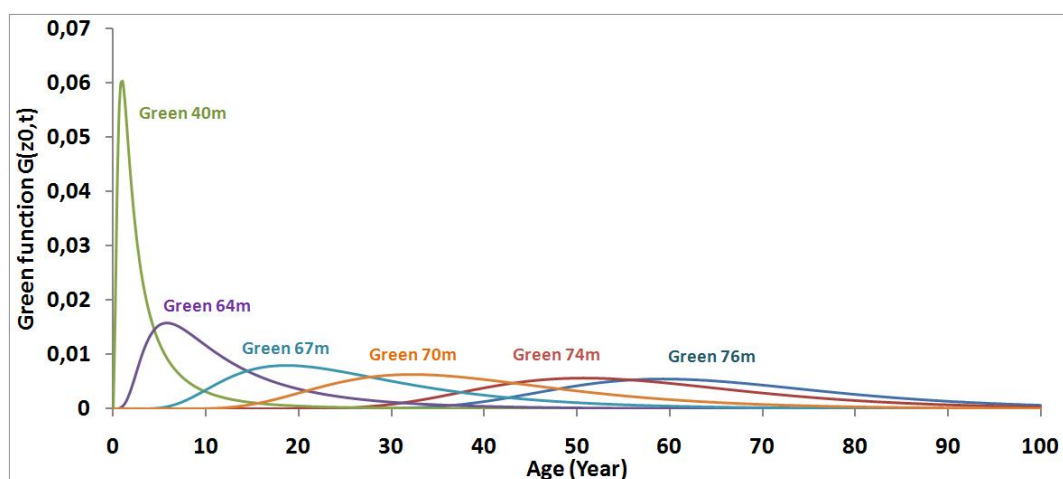


FIGURE 2.17 – Fonction de Green en fonction de l'âge t pour différentes valeurs de la profondeur, ici dans le cas de Hg^0 sur le site de NEEM

On retrouve ainsi qu'on a bien une distribution d'âge à chaque profondeur, et pas un âge unique. On voit également poindre un point essentiel qui est la validité temporelle du scénario que l'on va reconstruire. On constate en effet qu'à chaque profondeur, en particulier dans le fond, il va exister de

l'air relativement vieux. Il faut cependant tenir compte du fait qu'une partie de l'air va être piégé dans les pores fermés, et ce, d'autant plus qu'il est vieux. La figure 2.18 illustre ce piégeage progressif dans les pores fermés sur l'exemple de Devon Island (Arctique canadien, $75^{\circ}N$, $82^{\circ}W$, transition névé glace 60 m).

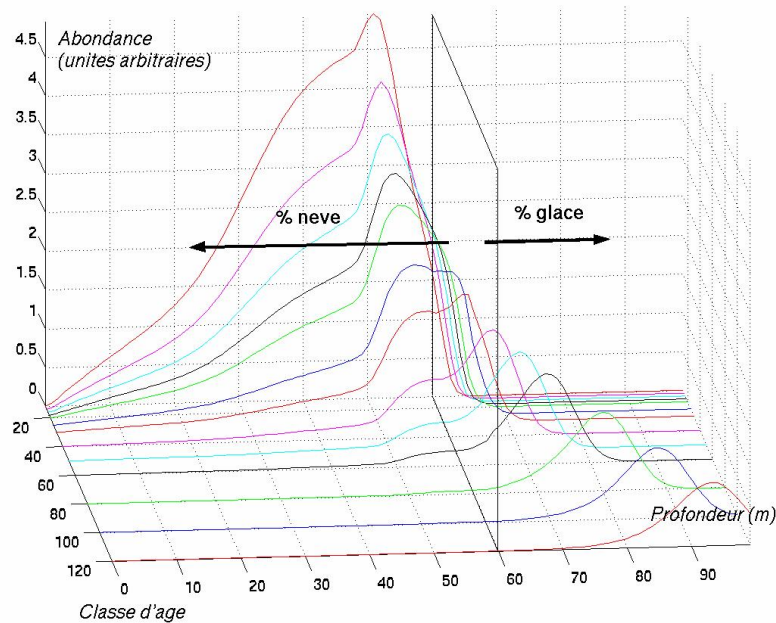


FIGURE 2.18 – Distribution en profondeur de diverses classes d'âge, dans le cas du méthane CH_4 sur le site de Devon Island (Arctique canadien, $75^{\circ}N$, $82^{\circ}W$, transition névé glace 60 m), d'après [Aballain, 2002]

On peut donc reconstruire le scénario atmosphérique sur un temps infiniment long mathématiquement, mais l'incertitude liée à cette reconstruction sera d'autant plus grande que l'on remonte loin dans le temps. Nous verrons au paragraphe 2.2.3.3 comment estimer l'étendue temporelle à raisonnablement considérer.

2.2.3.2 Principe de l'inversion

Nous venons de voir comment on calculait l'opérateur fonction de transfert. Une fois cette étape préliminaire effectuée, on envisagera l'inversion du problème, et donc la détermination d'un scénario atmosphérique approprié pour le gaz trace. Pour ce faire, comme dans le cas du calcul des coefficients de diffusion (cf paragraphe 2.2.2.4), on cherche à minimiser l'écart quadratique entre les valeurs prédites par le modèle et les valeurs effectivement observées. On définit ainsi l'index de performance de la façon suivante :

$$I_s = ([G] \vec{m} - \vec{d}^{obs})^t [W_e] ([G] \vec{m} - \vec{d}^{obs}) \quad (2.12)$$

où \vec{d}^{obs} est un vecteur colonne contenant les valeurs de concentrations mesurées dans le névé, et $[W_e]$ est une matrice de pondération sur les points de mesure. Ceci permet en pratique d'associer des incertitudes différentes à chaque point de mesure.

On constate que cette définition matricielle revient exactement à considérer la somme des écarts quadratiques entre mesure et prévisions du modèle, à la matrice de pondération près.

De même que pour le profil de diffusion, il se pose la question de la non-unicité de la solution. En effet, le problème n'est pas assez contraint : une étendue temporelle raisonnable est de l'ordre de 50-60 ans, ce qui implique donc 50 ou 60 paramètres à reconstruire. Or, l'étude expérimentale d'un névé permet généralement de disposer de 15 ou 20 points de mesure dans le névé. Comme il y a plus de paramètres à déterminer que d'informations, le problème est sous déterminé, et il va exister un ensemble de solutions répondant aux critères mathématiques (test du χ^2 , ..), mais pouvant être très différentes physiquement.

Pour s'affranchir de ce problème, une procédure classique, décrite par [Menke, 1989], est de minimiser un estimateur des moindres carrés régularisés. En pratique, cela revient à minimiser la quantité I'_s définie par :

$$I'_s = I_s + k^2 L \quad (2.13)$$

où L est une norme créée artificiellement pour choisir la solution la plus simple parmi l'infinité de solutions mathématiquement envisageables, et k^2 un facteur de pondération destiné à donner plus ou moins d'importance à cette norme. On choisit la rugosité du scénario reconstruit comme norme L : on va ainsi considérer qu'un scénario est plus simple s'il est peu oscillant. Mathématiquement, cela revient à définir L par :

$$L = \vec{m}^t [F]^t [F] \vec{m} = \vec{m}^t [W_m] \vec{m} \quad (2.14)$$

avec :

$$[F] = \begin{pmatrix} 1 & 0 & \cdot & \cdot & \cdot & 0 \\ -1 & 2 & -1 & 0 & \cdot & 0 \\ \cdot & -1 & 2 & -1 & \cdot & \cdot \\ \cdot & \cdot & \cdot & \cdot & \cdot & \cdot \\ 0 & \cdot & \cdot & -1 & 2 & -1 \\ 0 & \cdot & \cdot & \cdot & 0 & 1 \end{pmatrix} \quad (2.15)$$

L sera donc d'autant plus petit que le scénario sera lissé. Il est à noter que L est définie en fonction du scénario atmosphérique \vec{m} . Il est alors possible de montrer que le minimum de $I's = Is + k^2L$ s'obtient pour :

$$\vec{m} = [[G]^t [W_e] [G] + k^2 [W_m]]^{-1} [G]^t [W_e] \vec{a}^{obs} \quad (2.16)$$

Le problème est ainsi ramené à une inversion matricielle réalisée en pratique par une décomposition de Choleski (recherche d'une matrice de la forme $[U] [U]^t$, $[U]$ étant une matrice triangulaire supérieure). Il faut toutefois garder à l'esprit que le résultat va dépendre d'une norme artificielle L et du poids k^2 qu'on lui donne. Cependant, contrairement au cas de la recherche du profil de diffusion, le modèle va ici renvoyer une réponse unique, déterminée par l'inversion matricielle. Il va donc falloir choisir le 'meilleur' poids k^2 . Nous allons voir au paragraphe suivant l'influence de ce paramètre k .

2.2.3.3 Choix du meilleur scénario, et validité

La méthode d'inversion est tributaire du choix du poids k^2 qu'on donne à la rugosité du scénario atmosphérique. Plus k^2 est grand, plus le scénario atmosphérique sera lissé, et plus le désaccord avec les concentrations mesurées sera grand. Au contraire, plus k^2 est petit, plus l'accord avec les observations sera contraint, mais plus le scénario sera oscillant.

La figure 2.19 montre, sur l'exemple du CO_2 , l'influence de ce poids k^2 .

Cette figure illustre les difficultés liées à la non-unicité de la solution reconstruite : selon la valeur choisie pour k^2 , le scénario atmosphérique calculé par le modèle va être sensiblement différent. Il va donc falloir se donner un critère de choix du scénario le plus réaliste. Sur l'exemple précédent, il semble que le cas $k^2 = 0,01$ est sur-contraint, et que le cas $k^2 = 10000$ est sous-contraint.

Nous détaillerons en détail au chapitre 3 la façon dont nous avons choisi le scénario le plus adapté dans le cas de notre étude à NEEM. Le principe général est d'appliquer le rasoir d'Occam, c'est-à-dire retenir la solution la plus simple qui soit suffisante pour expliquer les observations. Nous considérons toujours qu'un scénario atmosphérique est d'autant plus simple qu'il est lisse. Sur l'exemple précédent, on voit bien que pour une valeur de $k^2 = 0,01$,

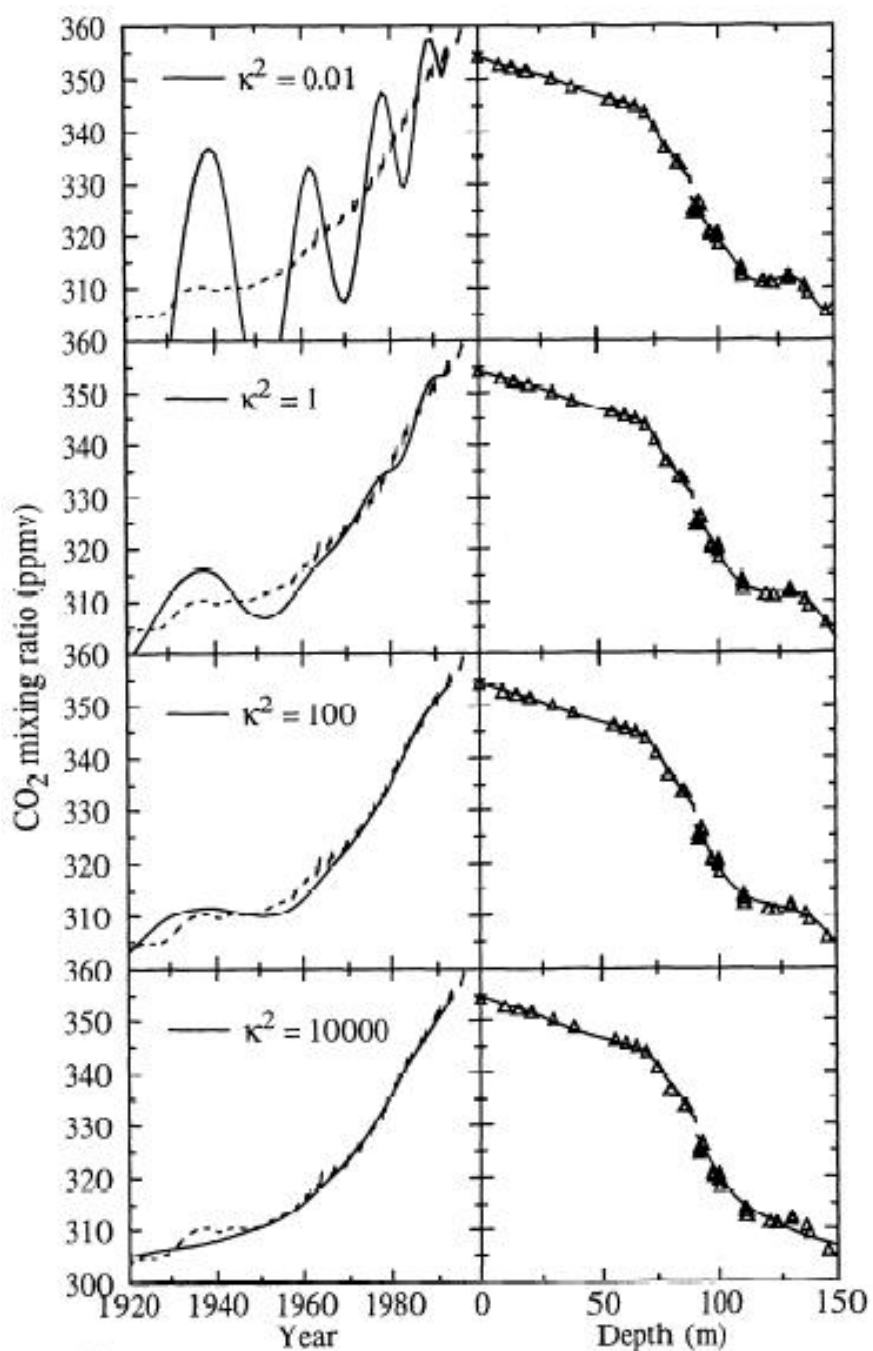


FIGURE 2.19 – Influence du poids k^2 donné à la norme L, sur l'exemple du CO_2 sur le site de DE08. On observe pour cela, à gauche, les scénarios réels (traits pointillés) et reconstruits par modélisation inverse (traits pleins), et à droite, les profils de CO_2 mesurés dans le névé et reconstruits par le modèle, d'après [Rommelaere et al., 1997].

le scénario est extrêmement oscillant, ce qui est peu réaliste. En augmentant la valeur de k^2 , le scénario sera de plus en plus lisse, mais l'écart entre profil reconstruit et profil mesuré dans le névé de plus en plus grand. Il faut donc choisir la plus grande valeur de k^2 telle que l'accord modèle observation soit acceptable, c'est à dire soit dans les critères du test du χ^2 . Sur l'exemple précédent, cela correspond à une valeur de $k^2 = 100$.

Nous venons ainsi de décrire la méthode de choix du scénario atmosphérique le plus réaliste, il nous reste à discuter la validité temporelle de celui-ci. Nous avons vu au paragraphe 2.2.3.1 que, du fait du piégeage dans la glace, plus l'air est ancien, plus il sera piégé dans les bulles et moins il sera présent dans le névé. [Aballain, 2002] propose une méthode pour quantifier le degré de confiance à accorder à chaque année dans un scénario donné. Pour cela, il évalue quelle fraction du gaz d'une année donnée est effectivement présente dans le névé au moment de l'analyse, par rapport à la quantité totale de ce gaz présente dans la colonne névé + glace. Ce rapport va ainsi représenter le pourcentage de contrainte de cette année par les mesures effectuées dans le névé. Ce degré de confiance est représenté par un code de couleur, comme nous le verrons au chapitre 3.

2.3 L'utilisation de l'archive glaciaire pour l'étude du mercure élémentaire gazeux Hg^0

Nous venons de voir la méthodologie permettant d'exploiter le signal mesuré dans le névé. Celle-ci va permettre de reconstruire l'évolution des concentrations atmosphériques en Hg^0 sur le site de prélèvement sur une période de l'ordre de 50-60 ans. En dessous du névé, la glace contient de l'air piégé beaucoup plus ancien. L'exploitation de ce signal permettrait de remonter beaucoup plus loin dans le temps, jusqu'à 800 000 ans (cf [Louergue et al., 2008]). Dans le cas de Hg^0 , cela permettrait d'obtenir des informations sur la période préindustrielle, et les variations naturelles seules, ce que ne permet pas l'étude du névé.

Le principe général est similaire pour le névé et la glace, et les méthodes modélisatrices associées équivalentes. La différence réside dans la méthodologie expérimentale permettant d'obtenir le profil de concentration en Hg^0 en fonction de la profondeur. En effet, si le névé est poreux, cela n'est pas le cas de la glace, et on ne pourra donc pas extraire directement des litres d'air sur le site de prélèvement.

Il faut donc extraire la carotte de glace, et l'air contenu dans celle-ci, avant de l'analyser pour y déterminer la quantité de Hg^0 . On est ainsi très fortement limité par la quantité de gaz contenu dans un échantillon, et les niveaux en Hg^0 seront trop faibles pour être mesurés avec un analyseur Tekran 2537A. Typiquement, un échantillon de carotte de glace doit contenir quelques femtogrammes de Hg^0 , alors que l'analyseur Tekran a une limite de détection de l'ordre de 500 fg.

Nous avons ainsi cherché à développer une nouvelle méthode d'analyse de Hg^0 basée sur l'étude de l'air extrait d'un échantillon de glace par spectrométrie laser. Ce développement a été réalisé en collaboration avec l'équipe de Jean-Paul Pique au LSP. Nous allons dans un premier temps décrire la procédure d'extraction de l'air d'un échantillon de glace, puis la méthode d'analyse développée.

Cette méthode a été développée à son terme. Cependant, la limite de détection obtenue n'a pas été suffisamment basse pour permettre des mesures sur des échantillons environnementaux.

2.3.1 Extraction du gaz par fusion-regel

La figure 2.20 représente le principe de l'expérience d'extraction, adapté de [Chappellaz et al., 1990].

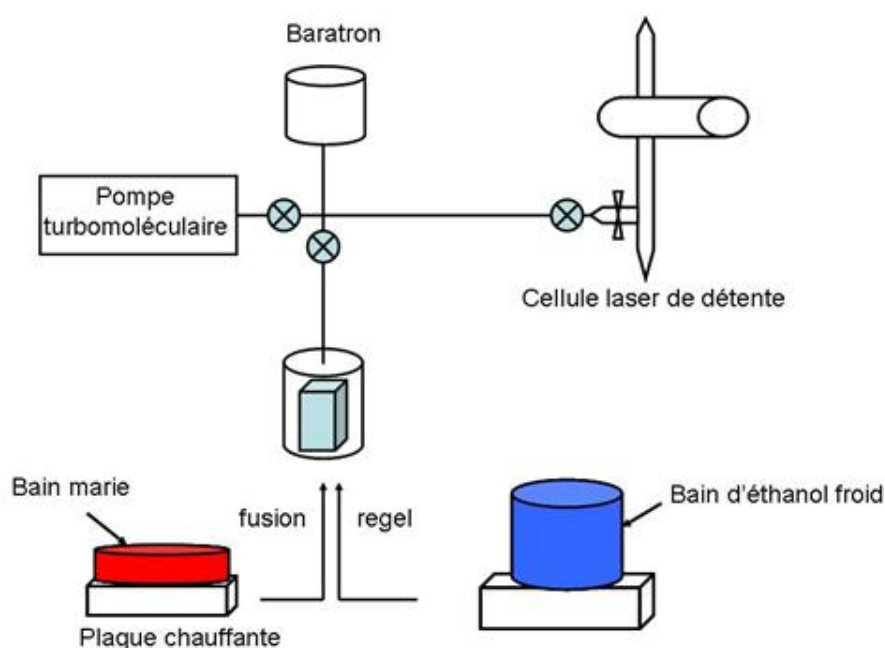


FIGURE 2.20 – Représentation schématique du dispositif d'extraction d'air d'un échantillon de glace

La première étape consiste à faire le vide dans la cellule laser et dans la cellule glace, grâce à la pompe turbomoléculaire, pour s'affranchir d'éventuelles traces de mercure. L'échantillon de glace est alors fondu, puis regelé lentement, pour extraire le gaz piégé dans la glace. L'air extrait est ensuite transféré, par détente, dans la cellule destinée à l'analyse laser. Le capteur de pression baratron permet de déterminer, après calibration préalable, la quantité d'air présente dans l'échantillon de glace. La méthode par spectrométrie laser va en effet permettre de mesurer une quantité de mercure, et pas une concentration. On aura donc besoin de cette information sur la quantité d'air extraite pour déterminer une concentration en Hg^0 .

Cette méthode d'extraction est utilisée depuis longtemps au sein du laboratoire pour l'étude d'autres gaz traces. Sa mise en place ne pose pas de problème sur le principe. En revanche, il est possible que d'éventuels problèmes de contamination entachent cette extraction, au vu des très faibles niveaux de Hg^0 à mesurer. Par exemple, des formes oxydées de mercure, contenues dans la matrice glace, pourraient être réduites lors de la phase de fusion et se retrouver dans la phase gazeuse. Pour étudier cette éventuelle contamination, il est cependant nécessaire de disposer de l'outil d'analyse par spectrométrie laser, qui est décrit dans le paragraphe suivant. Celui-ci n'ayant pas permis d'obtenir les performances escomptées, ces tests de validation de l'extraction n'ont pu être entrepris.

2.3.2 Analyse de la quantité de mercure extraite par spectrométrie laser

La méthode présentée ici, permettant de mesurer des niveaux de mercure par spectrométrie laser, est inédite, et a été développée en collaboration avec le LSP. Le principe général est d'exciter les atomes de mercure contenus dans la cellule d'analyse par une impulsion laser monomode, puis de mesurer la quantité de mercure en quantifiant l'émission de photons.

2.3.2.1 Structure électronique de l'atome de mercure, et réalisation de l'impulsion laser

Une structure électronique simplifiée de la transition utilisée pour l'excitation des atomes de mercure est donnée sur la figure 2.21.

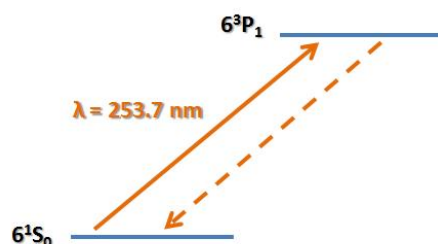


FIGURE 2.21 – Transition $6^1S_0 \rightarrow 6^3P_1$ de l'atome de mercure, utilisée pour l'excitation laser

Cette structure possède plusieurs transitions électroniques. Le choix fait ici est d'utiliser la transition $6^1S_0 \rightarrow 6^3P_1$, qui correspond à une longueur d'onde $\lambda = 253,65 \text{ nm}$. Ce choix est motivé par la grande section efficace de cette transition.

La figure 2.22 présente le schéma général de la partie spectrométrique. Celle-ci peut être décomposée en trois parties principales.

La première partie consiste à réaliser une impulsion laser à $\lambda = 760,95 \text{ nm}$, soit le triple de la longueur d'onde requise. Cette impulsion laser est ensuite triplée en fréquence, afin d'obtenir l'impulsion laser à $253,65 \text{ nm}$ requise. Enfin, cette impulsion est envoyée sur la cellule laser afin de quantifier la quantité de mercure. Nous allons voir succinctement comment sont réalisées ces différentes étapes.

- Génération de l'impulsion laser à $\lambda = 760,95 \text{ nm}$

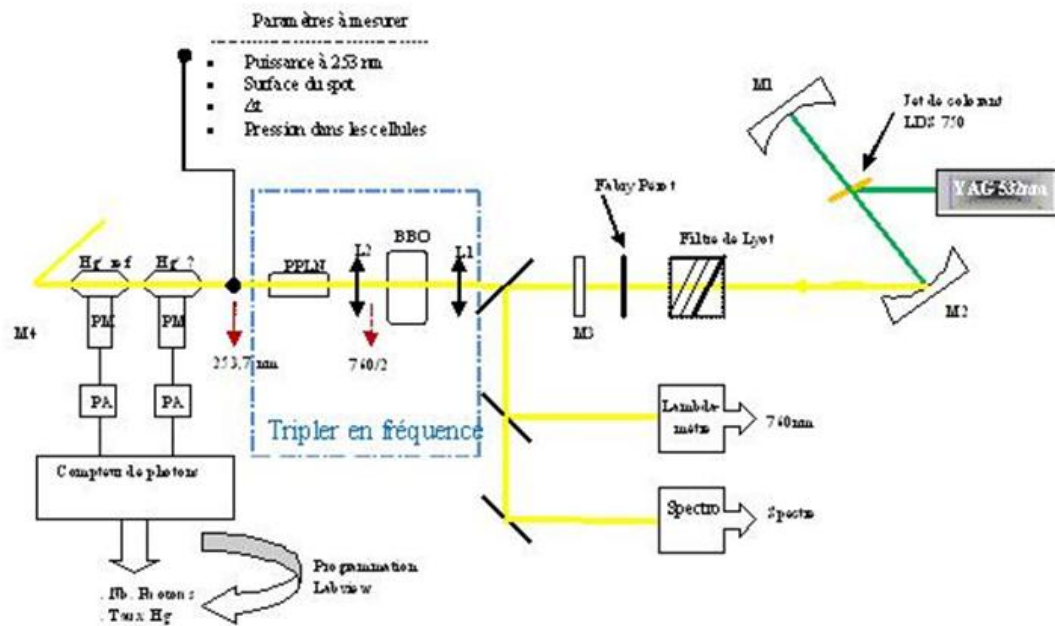


FIGURE 2.22 – Schéma général de la partie spectrométrique de la mesure de mercure

Cette impulsion est créée en faisant fluorescer un colorant grâce à un laser de pompe YAG à 532nm. La cavité est fermée grâce aux miroirs M1, M2 et M3. Différents miroirs ont été testés afin d'optimiser la puissance en sortie. La bande de fluorescence du colorant est large, plusieurs modes de la cavité laser seront donc possibles. Il faut donc sélectionner la longueur d'onde souhaitée, et on utilise pour cela un filtre de Lyot et un étalon de Fabry Pérot. La combinaison de ces deux filtres permet de sélectionner un mode unique de la cavité, comme on peut le voir sur la figure 2.23.

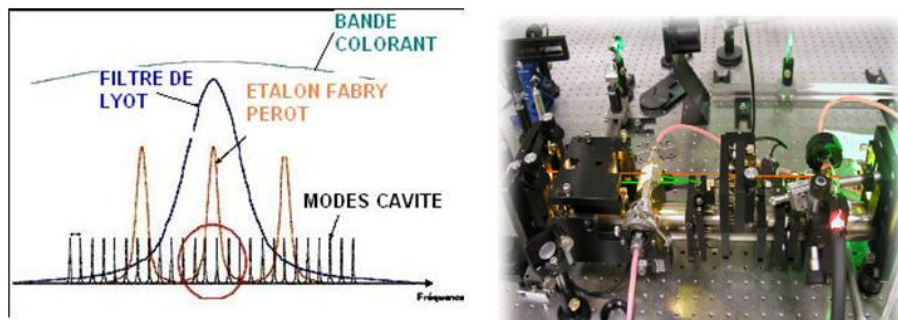


FIGURE 2.23 – Représentation schématique du rôle des éléments intra-cavité dans la sélection de la longueur d'onde de l'impulsion, et photographie du laser en fonctionnement

Sans entrer dans le détail, le filtre de Lyot est un cristal biréfringent placé entre deux polariseurs, qui va réduire la plage de fréquence de lasage, et le filtre de Fabry Péroth est une lame mince qui va, par une condition de reconstruction d'interférences, générer une sélection de modes autorisés dans la cavité. Ces deux éléments sont ajustables, et permettent ainsi, en plus de la sélection en fréquence, un ajustement de celle-ci, grâce à l'utilisation d'un monochromateur. Les alignements dans la cavité, ainsi que le choix du miroir de sortie M3 ont été optimisés afin d'obtenir une puissance maximale pour l'impulsion générée. La puissance maximale obtenue a été de $P_{760nm}^{max} = 25 \text{ mW}$.

- Réalisation du triplage en fréquence

Deux cristaux non linéaires sont utilisés pour réaliser le doublage, puis le triplage fréquentiel, et ainsi obtenir une impulsion à $\lambda = 253,65 \text{ nm}$. Là aussi, des optimisations des alignements ont été nécessaires pour obtenir les rendements maximaux de ces cristaux. Au final, une impulsion monomode d'une puissance de $P_{253nm}^{max} = 65 \text{ nW}$ a pu être générée.

- Mesure de flux de photons

Pour la mesure de la quantité de mercure contenu dans la cellule, deux cellules sont utilisées : la cellule dont on veut mesurer la concentration, et une cellule de référence, de concentration connue : la linéarité de l'absorption des photons permet ainsi d'avoir un outil de calibration simple et efficace, permettant de convertir un nombre de photons mesurés en une concentration. Le comptage du flux de photons est réalisé avec deux photomultiplicateurs (un par cellule).

2.3.2.2 Résultats obtenus et limites expérimentales

Plusieurs problèmes, antagonistes, se sont juxtaposés, amenant à la conclusion que cette expérience ne peut pas permettre d'obtenir le résultat souhaité. En pratique, de nombreux problèmes ont été rencontrés, puis résolus, et de nombreuses solutions envisagées. Nous présentons ici seulement les problèmes fondamentaux qui ont rendu cette expérience irréalisable.

En premier lieu, le phénomène de quenching impose de travailler à de basses pressions. En effet, au-delà d'une certaine pression, les collisions entre atomes de mercure et molécules d'air (diazote, dioxygène) vont être responsables d'une partie de la désexcitation : l'énergie fournie par l'impulsion laser, et absorbée par les atomes de mercure, peut être restituée par collision au lieu de désexcitation. Comme le photomultiplicateur mesure cette désexcitation, une partie du signal n'est pas mesuré, et la mesure est donc faussée. En travaillant à pression suffisamment basse (typiquement inférieure à

$P = 15 \text{ mbar}$), ce problème n'influe plus sur la mesure.

Un autre problème vient se juxtaposer, rendant l'expérience irréalisable en pratique. En effet, nous avons vu que la même longueur d'onde est utilisée pour exciter les atomes de mercure, et pour mesurer leur désexcitation. Le photomultiplicateur ne pourra donc pas discrétiser les photons issus directement du laser, et ceux réémis par désexcitation électronique. En théorie, le temps nécessaire à la phase absorption/émission doit induire un décalage temporel suffisamment important pour différencier ces deux signaux, mais en pratique, les diffusions multiples sur les éléments de la cellule noient le signal dans le bruit, aux concentrations auxquelles on veut travailler.

Une solution pourrait être de concentrer les atomes de mercure : en réduisant le volume et en augmentant ainsi la pression, on pourrait s'affranchir de ce problème. Mais le problème de quenching deviendrait alors rédhibitoire. Pour pallier à cela, il faudrait donc repenser complètement l'expérience, en travaillant sur d'autres transitions, et en faisant une mesure de fluorescence à une longueur d'onde différente de la longueur d'onde d'émission. Ceci implique l'utilisation d'un autre laser.

Chapitre 3

Reconstruction des concentrations
atmosphériques passées en
mercure élémentaire gazeux Hg^0
à partir de l'air du névé de
NEEM, Groenland du Nord

Problématique

Le caractère toxique du mercure, et les problèmes de pollution qui s'ensuivent rendent la compréhension de son cycle global primordiale. Néanmoins, des lacunes subsistent, en particulier la caractérisation de la réponse du réservoir atmosphérique aux variations d'émissions, en particulier anthropiques. Les mesures en continu sont récentes et ne permettent pas de répondre à cette question.

A ce titre, l'utilisation de l'archive glaciaire, via l'étude de l'air de névés polaires, est un outil puissant pour lever en partie cette indétermination, comme l'ont montré les travaux de [Faïn et al., 2009]. Ces auteurs ont reconstruit les variations passées des concentrations en Hg^0 dans l'atmosphère passée de Summit et fait démontré une forte influence anthropique sur les niveaux mesurés. La question de la représentativité spatiale subsiste cependant, en particulier le caractère régional ou global.

L'exploitation d'autres névés polaires revêt ainsi une importance considérable pour apporter des éléments de réponse à ces questions. L'étude présentée dans cette partie, sous la forme d'un article en cours de soumission, s'inscrit dans ce cadre et s'articule autour de l'étude du névé de NEEM, au nord du Groenland.

Description de l'étude et principaux résultats

Ces résultats ont été obtenus dans le cadre d'une campagne de terrain qui s'est déroulée à NEEM en juillet 2009. Les concentrations en Hg^0 ont été mesurées entre 30 mètres et 76 mètres de profondeur, puis des travaux de modélisation pour caractériser la fonction de transfert de Hg^0 , ont permis de reconstruire les concentrations atmosphériques passées au cours des soixante dernières années.

Ce travail a permis de proposer les conclusions suivantes :

- La réactivité dans les couches de neige de surface n'influe pas sur les enregistrements de profondeur dans le névé.
- La reconstruction de l'atmosphère passée en Hg^0 sur le site de NEEM fait apparaître un maximum autour de 1970, synchrone avec le maximum d'émissions anthropiques supposé, puis une décroissance très peu prononcée.
- Diverses considérations de transport atmosphérique et de mesures de Hg^0 dans la région tendent à penser une représentativité à l'échelle de

l'Arctique de ce signal reconstruit.

- Ces divers éléments suggèrent une persistance des perturbations anthropiques dans l'atmosphère Arctique sur de grandes échelles de temps.

Une lecture de l'article explicitera le détail de ces résultats.

An history of Hg^0 evolution in the Arctic over the last 60 years from firn air measurements

Julien Courteaud¹, Aurélien Dommergue^{1,2},
Patricia Martinerie¹, Christophe P. Ferrari^{1,2,*},
David M. Etheridge³ and Xavier Faïn¹

[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'Hères cedex, France

[2] Polytech' Grenoble, Université Joseph Fourier, 28 avenue Benoît Frachon, B.P. 53, 38041 Grenoble cedex, France

[3] CSIRO Atmospheric Research, Aspendale, Victoria, Australia

[*] Christophe Ferrari is member of the Institut Universitaire de France

To be submitted to Atmospheric Chemistry & Physics Discussions

Abstract

Mercury (Hg) is an extremely toxic pollutant, and its global biogeochemical cycle has been highly perturbed by anthropogenic activities during recent decades. In the atmosphere, gaseous elemental mercury (Hg^0) is the predominant form of mercury (up to 95%), which makes its study of first importance to characterize the atmospheric reservoir. Here we report the evolution of atmospheric levels of Hg^0 at a spatial scale representative of the Arctic area inferred from the interstitial air of firn (perennial snow) at NEEM, North Greenland. Measurements have been performed down to a depth of 76 meters which allows for the reconstruction of the atmospheric composition over the last 60 years. Our data are in good agreement with atmospheric measurements available from the Arctic since 1995. Before that, we suggest that Hg^0 concentrations increased after World War II from 1.0 ng.m^{-3} to a maximum of 1.4 ng.m^{-3} around 1970. The worldwide increase of anthropogenic emissions until 1970 could explain this pattern. It is direct evidence that mid-latitude emissions have impacted the composition of the high-latitude troposphere 40 years ago. During that period, higher amounts of deposited mercury could have been occurred, which is a first step toward the contamination of Arctic ecosystems. Following the 70's a slow decrease of Hg^0 levels is observed although Hg emissions were drastically decreased. It suggests that the Arctic troposphere slowly decontaminate itself and that a fingerprint of the past emissions remains for a longtime period. The fast response of the Arctic to emission increases and the slow response to emission decrease is a cause of concern in the context of the expected increase of Asian emissions.

3.1 Introduction

Mercury (Hg) is a persistent and toxic heavy metal present in the environment in various chemical forms. Environmental pollution caused by mercury has been a cause of concern for decades since the first adverse effects were reported. Mercury is emitted to the atmosphere by both anthropogenic and natural sources. Then mercury is deposited into other reservoirs. In the atmosphere, Gaseous Elemental Mercury (Hg^0) is the predominant form (> 95%) and has a lifetime of about 6-24 months [Lamborg et al., 2002b, Lindberg et al., 2007]. Given this lifetime, Hg^0 can undergo long-range transport. Oxidised species of mercury (Particulate Mercury PM and Reactive Gaseous Mercury RGM) are also present in the atmosphere, but are rapidly deposited near their emission sources. Due to these processes, RGM and PM are minority forms of mercury in the atmosphere.

[Schroeder et al., 1998] were the first to report an extended reactivity of Hg^0 in the polar atmosphere of Alert in Canada. These Atmospheric Mercury Depletion Events (AMDE) consist on fast oxidation of Hg^0 into RGM and

PM, and occur in the atmosphere of both the Arctic and the Antarctic coasts [Ebinghaus et al., 2002a], after polar sunrise. Nevertheless, these events have only been observed on polar coastal areas, and field campaigns on the Greenland [Faïn et al., 2007a] and Antarctic [Brooks et al., 2008a] polar plateau have not revealed any evidence of these fast deposition processes.

The response of the atmosphere to the variations of emissions and deposition is poorly known. Hg^0 is continuously measured in the atmosphere since a couple of decades [Sprovieri et al., 2010a]. Anthropogenic emissions reveal a maximum during the 1970's [Slemr et al., 2003, Lindberg et al., 2007]. Thus, the use of an archive is required to quantify the atmospheric response to these variations of emission.

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., 2002b]. 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. However, only total and reactive mercury can be measured in sediment, peat and ice archives, and post-deposition chemical processes may be of high importance on the information trapped into these records [Biester et al., 2007]. As a consequence, these measurements are not a direct signature of the variations of Hg emissions, contrary to the global background concentration of atmospheric Hg^0 .

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]. From the top surface to about 60-120 m 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. Hg^0 measurements in the firn have already been performed by [Faïn et al., 2009] on the Greenland ice sheet, in Summit, Central Greenland, and the potential of the air diffusing inside the firn to serve as an archive for Hg^0 concentration in the atmosphere has been recognized. The results showed a maximum of Hg^0 levels around 3 ng.m^{-3} during the late 1970's.

To our best knowledge, no other firn has been used to reconstruct past levels of Hg^0 in the atmosphere. Consequently, other studies are required to estimate the regional part of the signal, and improve our comprehension of the atmospheric response to variations of anthropogenic emissions of mercury.

We measured Hg^0 levels for the first time in the firn air at NEEM, North Greenland, during a field campaign in July 2009. The aims of this study were :

1. to retrieve a profile of Hg^0 concentrations as a function of depth in the firn.
2. to use a new modelisation method of the diffusion processes occurring in the firn to have a better reconstruction of the atmospheric levels of Hg^0 during the last 60 years.

3.2 Experimental

3.2.1 Site

Hg^0 measurements were carried out in the Greenland ice sheet, at NEEM, North Greenland, from July 16th to July 24th, 2009 during an international drilling program. Firn air was sampled 1,8 km away from the main camp, as shown on the figure 3.1. The location for the firn air sampling was selected in order to avoid contamination from the main camp (generator and vehicles) by going up of the most frequent wind direction and keep at least 1 km away from the skyway. Coordinates were 77°25.898min N, 51°06.448min W, 2452 m.a.s.l. in July 2009.

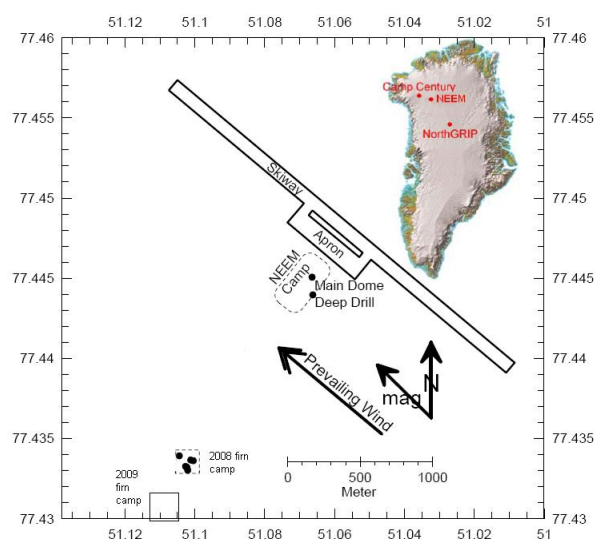


FIGURE 3.1 – Localisation of the site of NEEM, and the firn camp

3.2.2 In Situ Hg^0 analysis

We measured Hg^0 levels in the firn and in the atmosphere with two Tekran gas phase Hg^0 analyzers (Model 2537A; Tekran Inc., Toronto, Canada), to

avoid any analytical problem, and have a better accuracy. For each instrument, the pre-filtered air stream (soda lime trap and $0.2 \mu\text{m}$ Teflon particle filter) is collected on a gold cartridge. Hg^0 is thermally desorbed from the cartridge and detected by cold vapor atomic fluorescence spectrometry (AFS) at 253.7 nm . Dual gold cartridges allow alternate sampling and desorption, resulting in continuous measurement of Hg^0 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-min sampling frequency and the air was sampled at a flow rate of $1 \text{ l}\cdot\text{min}^{-1}$. The analyzers were calibrated before each measurement with an internal automatic permeation source injection. Under these conditions, the incertitude of the instrument on one measurement is roughly $0,1 \text{ ng}\cdot\text{m}^{-3}$.

3.2.3 Firn air sampling

The sampling of firn air was first documented by [Schwander et al., 1993]. Here we describe a modified setup for the extraction of large firn air samples. Drilling progressed stepwise in intervals of 10 m until the beginning of the lock-in zone, at 60 m, and then in intervals of 1 to 3 m in the lock-in zone. At each level the drill was withdrawn and the hole sealed close to the bottom with a 3 m long inflatable butyl rubber bladder (FASD). A pumping system from CSIRO (Diaphragm compressor KNF N 286.15 ANE, 16 Bar, 15-25 l/min, 240 volt, 50 Hz, 1/4 inch Swagelok inlet port) inflated the bladder and monitored its pressure. Two continuous, 100 m long, 3/8 inch Nylon (type 12; Watsford Tubetech, Nunawading, Victoria, Australia) tubes passed through the bladder, connecting the pumping system at the surface to the bottom of the hole. Sample air was drawn through both tubes.

The quality of the sampling was checked after having inflated the bladder, and at the end of the measurements. A Sick-Maihak CO_2 analyser was used to indicate the presence of leaks from the bladder or the tubes, and to provide a rough indication of the mean age of the air. The variations in CO_2 concentration at each level between each measurement was limited (typically decreasing by less than 2 ppm).

A high purity air extraction system was deployed; an extra Teflon pump (Vacuubrand MZ2NT) was used due to the lack of efficiency of the Tekran pump at the lowest depths. The flow through the analysers was adjusted using a restriction before the pump. The mercury part of the system was leak-tested, and several blanks of the FASD line were made during the campaign.

3.3 Results

3.3.1 Measurements of Hg^0 in the firn air

During the campaign, Hg^0 in the firn was measured at 13 levels : 30, 40, 50, 60, 62, 64, 67, 69, 72, 73, 74, 75, 76 meters, and results are presented on the figure 3.2.

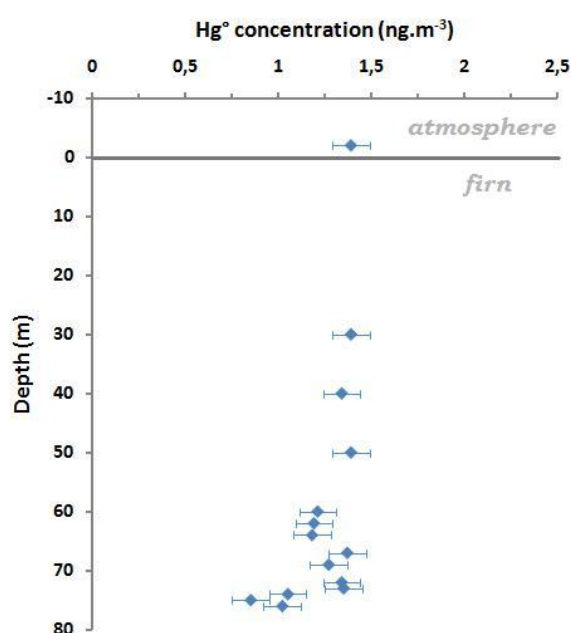


FIGURE 3.2 – Hg^0 concentrations measured in the firn air at NEEM, and atmospheric Hg^0 average concentration during the three weeks campaign. The bars represent one standard deviation confidence interval

Hg^0 concentrations were comprised between 0.85 ng.m^{-3} and 1.39 ng.m^{-3} with maximum levels in the upper layers and between 67 and 73 meters, and minimum values below. At each depth, Hg^0 was measured continuously for about 90 minutes. Uncertainties are calculated taking into account the uncertainty of the analyser, and the variability of the measurement at each depth. Experimentally, we observed that this uncertainty is mainly due to the analyzer : the measurements were pretty stable and reproducible (one sigma standard deviation lower than 1.5%).

In addition, Hg^0 was measured in the lower troposphere, 2 meters above the snow surface during the whole campaign, and exhibited an average concentration of $1.39 \pm 0.10 \text{ ng.m}^{-3}$.

3.3.2 Firn Air Model

Firn is a medium permeable to gases. Its density increases from the surface to the firn-ice transition, and the diffusivity therefore decreases. Below this transition, air is trapped in bubbles, and the transport is only due to advection. Variations of atmospheric mercury concentrations occurring in the surface continuously propagate downwards by different transport mechanisms : molecular diffusion, gravitation effects, and advection flux. These processes are probabilistic, and thus, at each depth, air will follow an age distribution. Modélisation of this transport is required to reconstruct past composition of the atmosphere for Hg^0 .

The direct problem generates a concentration profile in the firn from an atmospheric scenario that requires inverse modeling. Our problem is an inverse problem, as shown on the schematic figure 3.3. This requires first a paramétrisation of a direct model of gases transport in the firn.

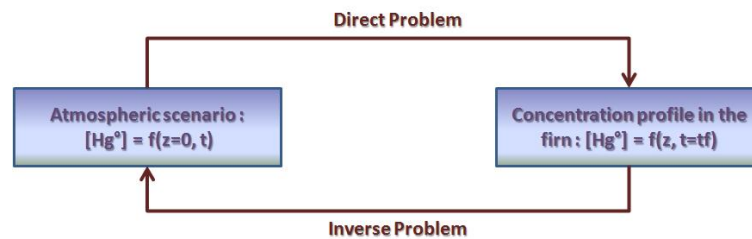


FIGURE 3.3 – Schematic view of the direct and inverse problems

3.3.2.1 Paramétrisation of the direct model of transport

The firn air transport model developed by [Rommelaere et al., 1997], and adapted for Hg^0 was applied. Temperature, accumulation rate, firn structure and thus firn diffusivity and the depth of the close-off are considered as constant. This model generates a profile of concentration in the firn from an atmospheric scenario, using conservation equations of ice, air and trace gases. The factors that determine gas transport and mixing in the firn are : molecular weight, molecular diffusion coefficient, pressure, temperature, and the porosity and tortuosity profiles of the firn matrix. The porosity profile is easily linked to the density profile that can be measured from the firn core. The effective diffusivity of the considered gas in the firn will depend on the molecular diffusivity of this gas in air and on the tortuosity profile.

The calculation of the diffusivity profile is the main problem in the paramétrisation of the model. The method consists in calibrating the model using a trace gas of well-known atmospheric evolution. CO_2 history is the

most adapted, given that atmospheric CO_2 is monitored since 1958 [Keeling and Whorf, 2000], and that CO_2 concentrations are quite constant all over the earth. The calculated diffusivity for CO_2 at NEEM is shown on the figure 3.4.

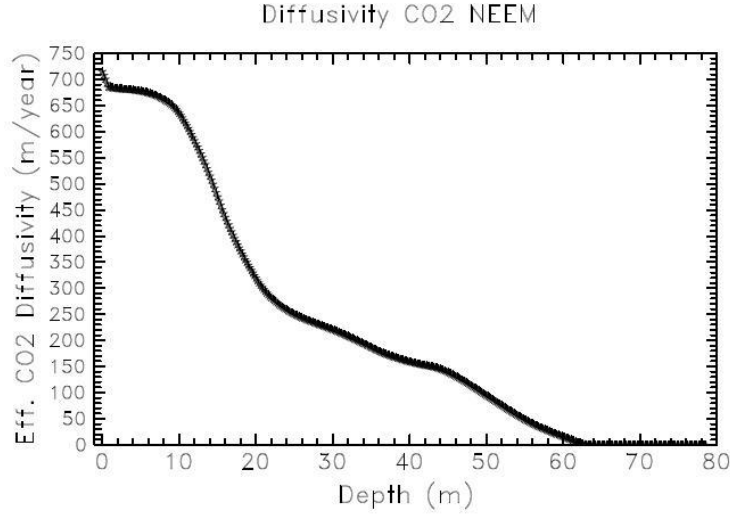


FIGURE 3.4 – Effective diffusivity profiles at NEEM reconstructed using the method developed by [Rommelaere et al., 1997]

From the CO_2 diffusivity profile, we can derive the diffusivity profile for each gas of known molecular diffusivity in the air using the relation 3.1 below.

$$D_{eff}(z) = \gamma(z) \cdot D^{surface} \quad (3.1)$$

Where $\gamma(z)$ is the tortuosity profile of the firn, $D_{eff}(z)$ is the effective diffusivity for a given gas as a function of depth, and $D^{surface}$ is the diffusion coefficient in the surface for the same gas.

The diffusivity profile of Hg^0 can be easily deduced from the diffusivity profile of CO_2 by the relation 3.2 :

$$D_{Hg^0}(z) = D_{CO_2}(z) \cdot \frac{D_{Hg^0}^{Surface}}{D_{CO_2}^{Surface}} \quad (3.2)$$

Using this parametrisation of the direct model, a concentration profile of Hg^0 in the firn can be generated from an atmospheric scenario. It is now required to inverse the model to reconstruct past atmospheric concentration of Hg^0 from the concentration profile.

3.3.2.2 Reconstruction of past concentrations of Hg^0

The inverse model described by [Rommelaere et al., 1997] is used for this reconstruction. The linearity of the transport of the gases in the firn can be characterized by the following relation 3.3 :

$$[G] \vec{m} = \vec{d} \quad (3.3)$$

Where \vec{m} is the column vector containing the discrete values of atmospheric Hg^0 , i.e. the atmospheric scenario as a function of time and \vec{d} is the column vector containing discrete values of Hg^0 concentrations in the firn, i.e. the profile of Hg^0 in the firn.

$[G]$ is the matrix containing the Green functions in the firn, and is the transfer function of the firn. This matrix is obtained by calculating the response of the firn to a temporal dirac function, using the parametrized direct model, at each time step. This operator can also be considered as a two-variables function (z , depth in the firn, and t , age of the trace gas) : $G(z, t)$. For a given depth z_0 , $G(z_0, t)$ is the age distribution of the gas at this depth. For a given age t_0 , $G(z, t_0)$ is the vertical distribution of the gas. Age distributions of Hg^0 for given depths are shown on the figure 3.5.

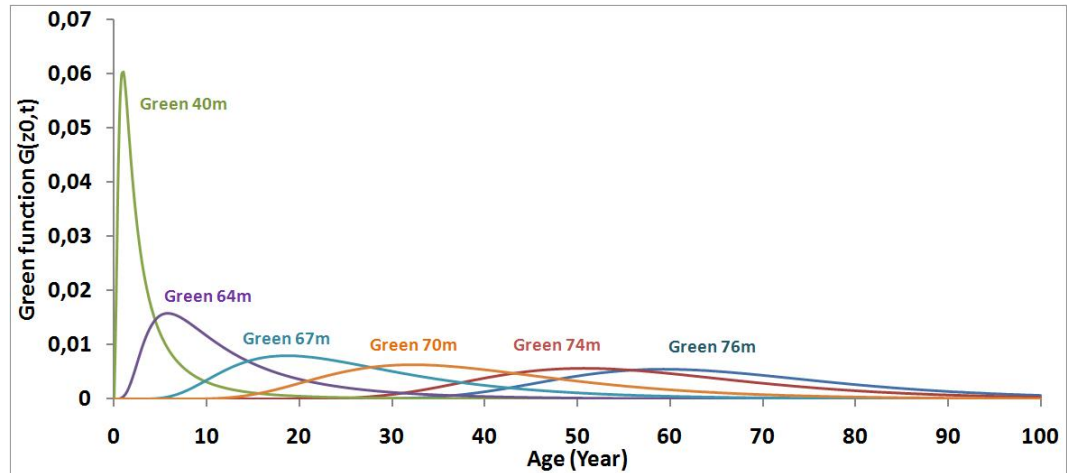


FIGURE 3.5 – Firn air age distribution for Hg^0 for NEEM, plotted as the transfer function $G(z, t)$ for different depth values

The inverse model consists in inverting the relation 3.3. The method is fully described by [Rommelaere et al., 1997]. Basically, the model minimizes the quantity $I_s + k^2 L$, where I_s is the performance index, defined by the sum of the quadratic difference between measurements and modelisation, L is an

artificial length chosen to select the simplest solution out of an infinite number of solutions that can explain the data satisfactorily : the problem is not constrained enough to reach an unique solution. k^2 is a weighting parameter, introduced to determine the relative importance given to the artificial length L . We ran the model for different values of k^2 , and we chose the largest k^2 which satisfies the chi-square test on the data. Basically, it means that if k^2 is too small, the scenario will be too constrained : agreement between measurements and modelisation is over-constrained, and the atmospheric scenario can be unrealistic. If k^2 is too high, this agreement is not good enough, given the chi-square criteria.

We present on the figure 3.6 the scenario generated by inverse modelisation, following the criteria given below.

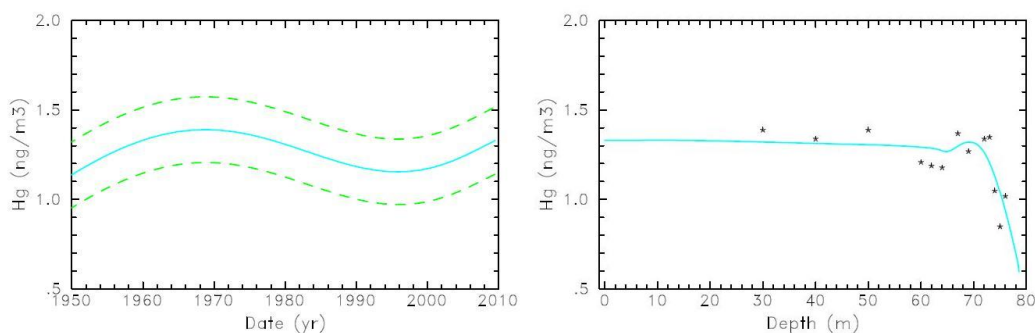


FIGURE 3.6 – Best scenario and envelope ($k^2 = 1$) of modeled concentrations for atmospheric Hg^0 inferred from NEEM firn air, North Greenland, during the last 60 years (left) and corresponding calculated (line) and experimental (stars) profile in the firn (right)

This scenario shows minimum values from the 1950's and before, with concentrations lower than $1.0 ng.m^{-3}$ for Hg^0 . Maximum values are reached during the 1970's, with concentrations around $1.4 ng.m^{-3}$. Then, atmospheric levels of Hg^0 decrease until the early 2000's, with concentrations around $1.2 ng.m^{-3}$. These concentrations seem to increase during the last decade.

The question of the validity of this scenario remains. An error envelope, defined by $1 - \sigma$ experimental uncertainty is plotted in dashed lines. Because the variability of the scenario is low (between $1.0 ng.m^{-3}$ and $1.4 ng.m^{-3}$) compared to the experimental error ($0.1 ng.m^{-3}$), the scenario is not strongly constrained.

3.4 Discussion

3.4.1 Validity of the reconstructed scenario

The temporal validity of the scenario needs to be discussed. The temporal Green functions (figure 3.5) show that old Hg^0 (more than one century) is still in the firn. However, the older the gas is, the more it is trapped in ice bubbles, as shown on figure 3.7. This figure presents the Green function as a function of depth for different ages, and their repartition above or beyond the close-off. For example, Hg^0 that was in the atmosphere 30 years ago is 100% in the firn and will strongly constrain the model. On the contrary, Hg^0 that was in the atmosphere 100 years ago is only 1.5% in the firn and has a poor effect on the model constraint. We can quantify the validity of the scenario considering the fraction of the air of a given age that is in the firn. 50 years old air is 75% in the firn ; 60 years old air is 48% in the firn and 70 years old air is 20% in the firn. Considering this, the reconstruction over the last 60 years appears realistic.

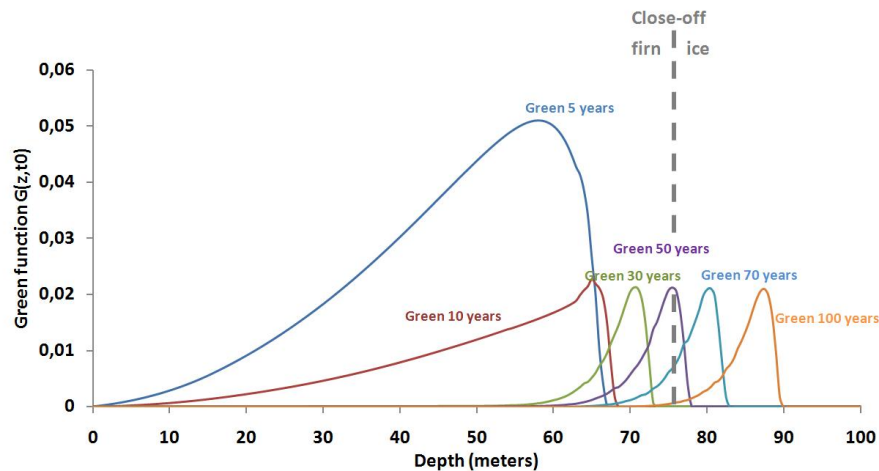


FIGURE 3.7 – Green function $G(z, t)$ for different ages as a function of depth, and corresponding repartition of Hg^0 in the firn and in the ice

The calculation of firn transfer function (i.e. the Green functions) as shown on the fig 3.5 implicitly supposes that Hg^0 is chemically and physically inert inside the snowpack and the firn. The reactivity of Hg^0 inside the snow pack has been extensively studied, and chemical processes have been observed in the Arctic [Dommergue et al., 2003b, Ferrari et al., 2005] and in central Greenland [Faïn et al., 2007b]. These processes are influenced by solar irradiation [Dommergue et al., 2003b], [Ferrari et al., 2005] and temperature. [Faïn et al., 2007b] showed that these processes occur during a limited period of the year, during summer. Long term measurements of Hg^0 both in the atmosphere and inside the snowpack are needed to definitively prove that

chemical processes have a limited influence on the reconstruction. However, such a database is not available over ice sheets. Physical processes have no incidence on the reconstruction, given that Hg^0 does not adsorb on ice surfaces [Bartels-Rausch et al., 2002]. The results obtained at Summit by [Faïn et al., 2007b], and the agreement between the average atmospheric signal at NEEM in July 2009 (1.39 ng.m^{-3}) and the values at depths of 30, 40 and 50 meters (respectively 1.39, 1.34 and 1.39 ng.m^{-3}) tend to prove that the reactivity is limited to the top layers of the snow and that there is no artifact due to the active chemistry at the snow-atmosphere interface.

We cannot prove that physic-chemical processes involving Hg^0 have remained constant for the last decades. A slow evolution of environmental conditions (solar irradiation, temperature for example) or snow composition could induce an artifact in the reconstruction. The temperature evolution over the last 40 years at NEEM is only 1.3°C , and the period of active chemistry is of short duration at Summit [Faïn et al., 2007b]. Thus, we argue that these hypothetical modifications would have a negligible influence on Hg^0 levels in the firn.

3.4.2 Evidence of the anthropogenic impact on atmospheric Hg^0

The best scenario generated by the model exhibits maximum Hg^0 concentrations around 1970, with a fast increase during the 1950s and 1960s. Then, atmospheric Hg^0 levels decrease until the late 1990s. During the 2000s, Hg^0 concentrations increase to reach actual values.

3.4.2.1 Scenario until 2000

[Hylander and Meili, 2003] present the worldwide production of mercury, extracted from geological reservoirs for industrial uses. [Pacyna et al., 2006] estimate the global anthropogenic emissions of mercury to the atmosphere for the years 1980, 1990, 1995 and 2000. These results are summarized on the figure 3.8. No data are available for the global anthropogenic emissions of mercury before 1980. Nevertheless, the evolution of the worldwide production is a suitable approximation of this history : until 1970, mercury emissions were poorly regulated, and the emissions to the atmosphere followed the industrial development. The decline observed from the 1970s to the early 1990s was likely a response to emission controls implemented through the United States Clean Air Act of 1970 and the 1977 amendments. During this period, uncontrolled Hg emissions sources have also been reduced due to air pollution regulations. These expectations have been confirmed by [Faïn et al., 2009], who present a reconstruction of past concentrations of mercury using the firn air at Summit, central Greenland.

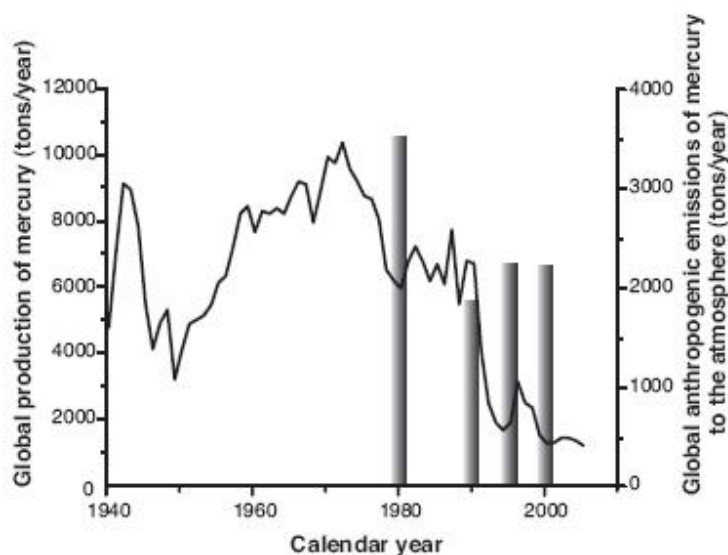


FIGURE 3.8 – Global anthropogenic emissions of mercury to the atmosphere in 1980, 1990, 1995, and 2000 (from [Pacyna et al., 2006]) (gray bars) and worldwide production of mercury (black line) (from [USGS, 2006]), adapted from [Faïn et al., 2009].

The scenario reconstructed from the firm air of NEEM is in good agreement with variations of mercury production from anthropogenic activities [USGS, 2006], proving that the variations of atmospheric Hg^0 levels over the last decades are mainly due to variations of anthropogenic emissions. Noticeable differences are however observed between the scenario at Summit [Faïn et al., 2009] and at NEEM (this study). Reconstructed maximum values of Hg^0 concentrations are twice as high at Summit as at NEEM (3.0 ng.m^{-3} and 1.5 ng.m^{-3} respectively). Measurements carried out above the snow surface (2m high) showed also different mean values of $1.80 \pm 0.14 \text{ ng.m}^{-3}$ [Faïn et al., 2007b] at Summit in July 2006, and of $1.39 \pm 0.17 \text{ ng.m}^{-3}$ at NEEM in July 2009, this study. These results suggest that the measurements sites may be influenced by different air masses as discussed in the section 3.4.3.3.

3.4.2.2 Scenario from 2000

Since the 1990s, fast industrial development in Asia increased the global mercury emissions in this area and seems to compensate the decrease of the European and American emissions [Sprovieri et al., 2010a].

The modeled scenario shown on figure 3.6 indicates that the atmospheric Hg^0 concentrations seem to have increased since 2000. This last result is to be examined with great caution since both the uncertainty of the Tekran analyzer and the low variability of Hg^0 concentrations in the firm could

significantly affect the quality of our reconstruction. Additionally summer melting of the snow has been observed during the last year (6 melting events in 1995, 1998, 1999, 2001, 2005 and 2007, unpublished results). It has been well proved that snow melting has a great influence on Hg chemistry in the snow, and reduction of Hg in the snow might be stronger when the liquid phase exists inside the snow [Dommergue et al., 2003b]. These recent melting events could induce a bias in the numerical reconstruction. We will discuss further the potential link between this increase and the recent evolution of anthropogenic emissions.

3.4.3 Spatial validity of the scenario

The atmospheric circulation in the mid and high latitudes of the northern hemisphere are well known [Bory et al., 2003]. The air masses arriving at NEEM are around 700 hPa due to the altitude of the site. At this height, high pressure is observed at subtropical latitudes and the pressure then decreases until the pole, following a latitudinal gradient. As a consequence, a zonal atmospheric circulation is observed, with dominating winds from the west, especially during winter. Thus, mixing of air masses is efficient at given latitude, but is slower following the latitudinal pressure gradient. This phenomenon is stronger during winter, when a circumpolar vortex tends to isolate even more the Arctic atmosphere from air masses coming from mid-latitudes.

3.4.3.1 Interpretation from cruises measurements

This atmospheric circulation in the northern hemisphere can explain the latitudinal gradient of Hg^0 concentrations observed over the Atlantic Ocean, between the equator and $50^{\circ}N$ [Slemr et al., 1985], [Slemr and Langer, 1992], [Slemr et al., 1995] and [Temme et al., 2003b], [Sprovieri et al., 2010b]. These measurements exhibit a strong positive gradient of atmospheric Hg^0 concentrations along the latitudes, with a maximum value around $50^{\circ}N$, and possibly an inversion of this gradient for higher latitudes. The inversion of this gradient cannot be proved due to the lack of data for latitudes higher than $50^{\circ}N$. These studies show no evidence of high variations of atmospheric Hg^0 between 1977 and 2000. Conversely, [Faïn et al., 2009] models high variations of atmospheric Hg^0 in the atmosphere of Summit during the last decades (around 3 ng.m^{-3} in the 1970s, around 1.7 ng.m^{-3} in the late 2000s). This scenario of evolution in Summit, combined with the measurements over the Atlantic Ocean, tend to prove that the impact of the variations of anthropogenic emissions is strong in the atmosphere of Summit, but diluted in the lower latitudes. The question of higher latitudes remains.

[Aspmo et al., 2006] showed no evidence of latitudinal gradient in the

North Atlantic and Arctic Oceans between $50^{\circ}N$ and $82^{\circ}N$, with an average value of 1.55 ng.m^{-3} . This value was significantly lower than those obtained over the Atlantic Ocean, proving that the mixing ratios of atmospheric Hg^0 were lower above the Arctic Circle than at mid-latitudes over the Atlantic Ocean. [Sommar et al., 2010] reached the same conclusion, with Hg^0 concentrations of the same range. These studies raise the question of the origin of air masses. Using backtrajectories, the authors showed that the atmosphere above the Arctic Ocean is isolated, at least during summer. [Sommar et al., 2010] and [Aspmo et al., 2006] cruises were performed during summer, when the Hg^0 concentrations are above the annual average value [Christensen et al., 2004] due to post AMDEs reemission processes. Higher concentrations (more than 1.8 ng.m^{-3}) were measured in sea-ice covered area, that can be due to emission of dissolved gaseous mercury DGM, resulting of the ice breaking. Concentrations lower than 1.4 ng.m^{-3} were also observed.

3.4.3.2 Interpretation from permanent stations

The spatial validity can be also investigated by looking at Hg^0 measurements retrieved from monitoring station located on the Northern hemisphere even though continuous and high-resolutions measurements are limited to the last 15 years. This monitoring concerns only the last 15 years, and do not give information about past variations. Results of [Slemr et al., 2003] and [Steffen et al., 2005] are summarized on the figure 3.9. The interpretation of these data is complex due to the differences in the atmospheric transport of anthropogenic emissions and the probable but limited influences of local emissions. Measurements made at Alert ($82^{\circ}N$, $62^{\circ}E$, 205 m, Canada) show no significant variations since the middle of the 1990s [Cole and Steffen, 2010]. Nevertheless, the variability during the same period appears to be higher in the Arctic site of Ny-Alesund ($78^{\circ}N$, $11^{\circ}E$, 474 m, Svalbard, Norway). Backtrajectories of air masses arriving at Ny-Alesund exhibit an east European influence, that does not exist in Alert and Station Nord : these stations are mainly influenced by air masses travelling over the Arctic Ocean [Durnford et al., 2010], and Hg^0 concentrations are closed to those measured at NEEM ($1.4\text{-}1.5 \text{ ng.m}^{-3}$, [Cole and Steffen, 2010]). The continental Europe sites of Wank ($47^{\circ}N$, $11^{\circ}E$, 1780 m, Germany) and Lista ($58^{\circ}N$, $6^{\circ}E$, 10 m, Norway) seem to be submitted to high variations of atmospheric Hg^0 concentrations. The localization of these sites, close to the anthropogenic sources, especially at Wank indicates a regional influence on the measurements. This is in good agreement with the 45% reduction of the anthropogenic emissions between 1990 and 1995 [Pacyna, 2002]. The other mid-latitude site of Mace Head ($53^{\circ}N$, $9^{\circ}W$, 10 m, Ireland) show more stable concentrations, due to the marine influence on the air masses [Ebinghaus et al., 2002b]. This site is not strongly influenced by anthropogenic activities in Europe, and the atmospheric Hg^0 record appears to be constant around 1.7 ng.m^{-3} , which is

coherent with an average mid-latitude signal, and the reconstruction from firn air at Summit [Faïn et al., 2009].

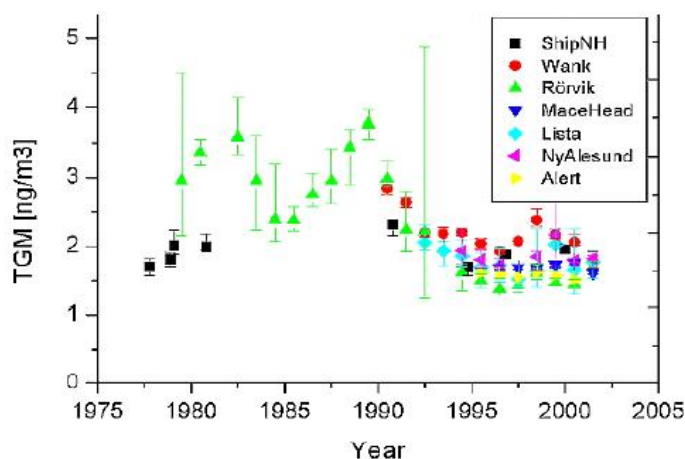


FIGURE 3.9 – Atmospheric monitoring of Total Gaseous Mercury (TGM) available for the Northern Hemisphere at different European and Arctic sites since 1990. Data are reproduced from [Slemr et al., 2003] and [Steffen et al., 2005].

The information given by these stations is a powerful tool to investigate mercury transport in the atmosphere, and discriminate sites under anthropogenic influence and sites where this influence is highly diluted and is mainly a background signal. Surface measurements at NEEM (this study, $1.37 \pm 0.17 \text{ ng.m}^{-3}$ average) tend to show that Hg source contribution are closed to those at Alert ($1.58 \pm 0.04 \text{ ng.m}^{-3}$, [Steffen et al., 2005]) and modeled for Station Nord (1.4 ng.m^{-3} , [Skov et al., 2004]), where the impact of the Arctic Ocean appears to be of first importance, and the anthropogenic emissions highly diluted. Conversely, despite its high latitude, the site of Summit is much more influenced by anthropogenic sources due to its high altitude and central location.

The localization of the site of NEEM, at 2452 meters above the sea level probably modulate the influence of summer melt, halogen-based atmospheric reactivity and oceanic seasonal emissions as observed at sea-level monitoring sites. The short time phenomenon (AMDEs, emissions from the ocean) are thus diluted and we can expect that the atmospheric signal measured at NEEM reveal a background signature of these high latitudes processes, but the short term variations are hidden.

3.4.3.3 Interpretation from sediment cores and air masses origins

Although their interpretation is still debated, lake sediment records are useful to reconstruct past evolution of atmospheric deposition of $Hg(II)$ species at different locations. These archives do not inform directly about Hg^0 variations, but the results are relevant to have an overview of the mercury global cycle. Lake sediments studies, by [Engstrom and Swain, 1997] in Southern Alaska and Minnesota, United States, and by [Bindler et al., 2001] in West Greenland, showed evidence of variations of the deposition rates. West Greenland and Central Greenland are under strong anthropogenic influences, characterized by fast increase in the deposition of oxidized species of mercury until the 1970s, followed by a decrease during the following decades. Sediments from Alaska showed a much smaller increase until 1970 and then a stabilization of the recorded levels of $Hg(II)$ species. It is well known that $Hg(II)$ life time is shorter than the one of Hg^0 [Lindberg et al., 2007], and that a long range transport is not likely. Thus, high levels of $Hg(II)$ measured in sediments cores indicate an anthropogenic influence in the area. These two studies tend to confirm that the transport of polluted air masses impact West Greenland whereas Alaska is much preserved and under the influence of the Arctic circulation. [Sommar et al., 2010] have studied five-days back-trajectories over the Arctic Ocean, and observed a preponderance of North Pacific origins in the Alaskan area. Conversely, the West and South Greenland appears to be under the influence of North Atlantic and North American air masses. [Aspmo et al., 2006] and [Sommar et al., 2010] measurements over the whole Arctic, showing constant levels of Hg^0 except in ice covered area, are in good agreement with a less consistent anthropogenic influence over the Arctic than over the North Atlantic.

Air masses from different origins could confirm the high differences obtained between the reconstruction from NEEM firn air, and the reconstruction from Summit firn air [Faïn et al., 2009]. [Khal et al., 1997] show evidence of the predominance of North America in the origin of air masses at 10 days at 700 hPa between 1944 and 1989. Before that, [Bory et al., 2003] or [Strode et al., 2008] show that air masses have origins in North Pacific Ocean and South East Asia before travelling above North America. The atmosphere of NEEM appears to be more characterized by an Arctic signature, which is confirmed by the lowest surface measurement at NEEM than in Summit. [Durnford et al., 2010] modelisation work tends to prove that the anthropogenic part of Hg^0 in the Arctic is mainly due to Asian emissions of mercury. Thus, Summit appears to be much more influenced by the variations of regional emissions in North America, when NEEM signal appears to be a background signal of the Arctic Ocean area.

3.4.4 Evolution of atmospheric Hg^0 over the Arctic

Considering that the NEEM record is representative of high-latitudes troposphere for mercury we show that the Hg^0 concentrations over the Arctic Ocean have reached a maximum during the 1970s. The amplitude of this peak is limited when compared to other records suggesting that the impact of anthropogenic emissions on the Arctic troposphere has been smoothed. The atmospheric circulation, isolating the Arctic atmosphere from air masses coming from polluted area, during winter, could partly explain the lower sensitivity of Arctic troposphere to the variations of mercury emissions, and the lower background signal. Additionally, the Hg^0 life-time in the polar troposphere is known to be shorter than anywhere else during springtime due to the Atmospheric Mercury Depletion Events (AMDEs). AMDEs have been well studied [Schroeder et al., 1998] and appear to exist mainly in high latitudes coastal areas [Steffen et al., 2008]. This region is also characterized by high mercury levels measured in the food chain [AMAP, 2009], [AMAP, 2010] that are not well understood. Information about variations of Hg^0 in this area is of first importance to improve the knowledge of the corresponding biochemical cycle of mercury.

The profile on the fig 3.6 shows a fast increase of Hg^0 concentrations from 2000 to 2009, from 1.2 ng.m^{-3} to 1.4 ng.m^{-3} . The recent increase of Asian emissions of mercury [Pacyna et al., 2006] that are rapidly transferred to the Arctic [Durnford et al., 2010] could partly explain this phenomenon. [Sommar et al., 2010] have shown that especially high levels of Hg^0 are measured over a sea ice covered area when the ice is broken by a ice-breaker. Thus, the impact of the sea ice on mercury regional cycle appears to be essential. The fast and recent decrease of the sea-ice cover [on Climate Change], 2007] could potentially induce an increasing release of previously dissolved Hg^0 from Arctic waters to the atmosphere. Though monitoring sites at the sea-level are strongly influenced by local processes of reactivity (AMDEs and snow reemission), no decrease is reported by the monitoring station of Alert nor in other stations of the mid-latitudes [Steffen et al., 2008]. As discussed earlier, the low variability of the concentrations measured in the firn, combined with the quite large incertitude resulting on the sensitivity of the Tekran analyzer, can result in a over-constrained reconstructed profile. Further studies are required to examine the validity of our reconstruction for the last decade including the need of other long-term data in the Arctic areas and permanent measurements in the Arctic Ocean. The profile presented on the figure 3.10 is less constrained (lower values of k^2) but verified the mathematical criterion given in the material and method part. It reveals a fast increase during the 1950s and 1970s and then a stabilization, with a small decrease during the following decades and a slow increase during the last 10 years. This reconstruction appears to be in better agreement with the monitoring stations.

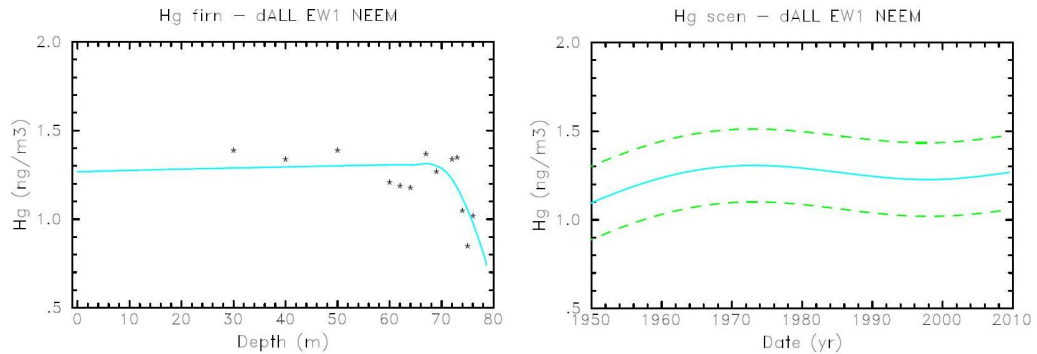


FIGURE 3.10 – Scenario and envelope of modeled concentrations with a lower value of k^2 ($k^2 = 0,5$) for atmospheric Hg^0 inferred from NEEM firn air, North Greenland, during the last 60 years (left) and corresponding calculated (line) and experimental (stars) profile in the firn (right)

After the 1970s, the anthropogenic production of mercury has been strongly reduced [USGS, 2006], taking account of the contamination problems. This decrease seems to be attenuated in this reconstructed atmospheric scenario, indicating inertia of the Arctic atmosphere in response to anthropogenic perturbations. This is in good agreement with the observations of the contamination problems in the Arctic regions. [Hansen and Danscher, 1997] observe that the mercury levels in the Inuit populations have increased since the 1970s, despite the reduction of the emissions. The Arctic vortex, isolating the region from dilution with air masses coming from the mid-latitudes could be a first explanation for this slower decrease. We have also to consider that the residence time of Hg in food chains is much longer than in the atmosphere. Atmospheric variations will not be immediately visible in ecosystems.

As previously discussed, the Hg^0 concentrations in the Arctic area are lower than at the mid-latitudes. The Arctic has already been considered as a sink for atmospheric Hg^0 during spring [Ariya et al., 2004] and a source during summer [Sommar et al., 2010], and the sea ice cover play preponderant role in this phenomenon [Aspmo et al., 2006], [Sommar et al., 2010]. This seasonal variability is probably driven by AMDEs, occurring in spring, and by reemission processes of previously deposited $Hg(II)$ species as Hg^0 to the atmosphere [Steffen et al., 2005]. The average annual chemical equilibrium in the Arctic area appears complex depending on different parameters such as transport of Hg^0 emitted from lower latitudes, atmospheric oxidation processes, post-deposition processes, methylation rates. This equilibrium seems to have been strongly modified between the 1950s and the 1970s, as a consequence of anthropogenic emissions variations in the mid-latitudes, and then has been much stable during the following decades regarding atmospheric

Hg^0 concentrations, despite the decrease of these emissions.

3.4.5 Long-term consequences

Mercury emissions have decreased recently in Europe and North America, but these declines have been offset by increases in Asia [Pacyna et al., 2006]. Asia has become the largest contributor of anthropogenic atmospheric Hg^0 , responsible for more than half of global emissions. Through this fast industrial development, a significant increase in emissions from this region is expected in the next few decades. As observed during the 1950s-1960s, we expect an increase in Hg^0 concentrations at high-northern latitudes as a result. The post 1970s years have revealed increasing contamination problems in the following decades, a new increase of average Hg^0 concentrations in the atmosphere could strengthen these phenomenon as a consequence. In a global climate change context, the chemical equilibrium of the Arctic is expected to be highly modified. The fast melt of the sea ice cover during the next years combined with a stronger magnitude and larger spatial extent of Arctic MDEs as predicted by [Cole and Steffen, 2010] could increase photo-reduction of $Hg(II)$ from the Arctic Ocean during summer [Sommar et al., 2010], leading to an increase of Hg^0 concentrations in the atmosphere. The impact of the Arctic Ocean is also poorly quantified, and its evolution is not well characterized. Thus, the question of the response of the complex chemical equilibrium of the Arctic area to these variations remains.

Acknowledgements

This research was funded by the IPEV Program NEEEM Mercury 1205. We thank our Summit collaborators for their assistance during the field campaign, especially Mauro Rubino of CSIRO, Australia, Vas Petrenko of UCSD, USA, Zoe Courville of USACE, USA and Thomas Blunier for his support. NEEEM is directed and organized by the Center of Ice and Climate at the Niels Bohr Institute and US NSF, Office of Polar Programs. It is supported by funding agencies and institutions in Belgium (FNRS-CFB and FWO), Canada (GSC), China, Denmark (FIST), France (IPEV and INSU/CNRS), Germany (AWI), Iceland (RannIs), Japan (NIPR), Korea (KOPRI), The Netherlands (NWO/ALW), Sweden (VR), Switzerland (SNF), United Kingdom (NERC) and the USA (US NSF, Office of Polar Programs).

Chapitre 4

Réactivité extrême du mercure
dans la basse troposphère du
plateau antarctique sur le site de
Dôme C

Problématique

La réactivité du mercure sur le plateau antarctique a jusqu'alors été très peu étudiée. Seuls les travaux de [Brooks et al., 2008a] ont apporté des premiers éléments de caractérisation de ces phénomènes. Les résultats obtenus par ces auteurs démontrent une réactivité intense dans une région longtemps tenue pour chimiquement inerte. Les très fortes concentrations en Hg(II) mesurées à la fois dans la neige de surface et dans la basse troposphère suggèrent des réactions d'oxydation très marquées.

De nombreuses interrogations demeurent néanmoins, comme par exemple l'origine de cette réactivité, les mécanismes chimiques impliqués, le rôle de l'irradiation, l'impact saisonnier. En outre, la quantification de ces phénomènes inattendus est requise pour en estimer les conséquences à grande échelle sur le cycle global du mercure.

L'étude présentée ici, sous la forme d'un article en cours de soumission, s'inscrit dans cette perspective et s'articule autour d'une campagne de terrain menée à la station Concordia, à Dôme C, sur le plateau antarctique.

Description de l'étude et principaux résultats

Cette campagne s'est déroulée en Janvier 2009. Les concentrations en Hg^0 ont été mesurées à différentes hauteurs dans la basse troposphère et à différentes profondeurs dans l'air interstitiel de la neige. Ces mesures atmosphériques ont été complétées par des travaux de modélisation du mélange turbulent dans la couche de surface afin de dissocier les aspects physiques et chimiques. Des mesures en Hg(II) dans la neige de surface ont également été réalisées.

Ces mesures ont permis de proposer les résultats suivants :

- Les mesures de Hg^0 atmosphérique font apparaître de très fortes variations, anti-corrélées avec les variations d'ozone.
- Les heures de faible irradiation solaire sont marquées par des processus d'oxydation puissants et rapides dans la couche de mélange, conduisant à de fortes déplétions quotidiennes de Hg^0 . Des composés bromés pourraient être responsables de cette destruction.
- Au cours de la journée, la hauteur de la couche de mélange augmente, et l'air proche de la surface, appauvri en Hg^0 , est mélangé avec les

couches supérieures, enrichies en Hg^0 . Ce mélange est très probablement complété par des processus de photoréduction à la surface de la neige.

- Le manteau neigeux est marqué par cette photoréduction en surface et par de la destruction de Hg^0 plus en profondeur.
- Les mesures dans la neige de surface font apparaître de fortes concentrations en Hg(II).

Une lecture de l'article explicitera le détail de ces résultats.

The Antarctic Plateau boundary layer : an exacerbated source and sink of Hg^0

Julien Courteaud¹, Aurélien Dommergue^{1,2},
Hubert Gallée¹, Christophe Genthon¹, Paolo
Cristofanelli³ and Christophe P. Ferrari^{1,2,*}

[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'Hères cedex, France

[2] Polytech' Grenoble, Université Joseph Fourier, 28 avenue Benoît Frachon, B.P. 53, 38041 Grenoble cedex, France

[3] Institute for Atmospheric Science and Climate, National Research Council, Bologna, Italy

[*] Christophe Ferrari is member of the Institut Universitaire de France

To be submitted to Journal of Geophysical
Research

Abstract

Gaseous Elemental Mercury (Hg^0) was investigated in the troposphere and in the interstitial air extracted from the snow at depths ranging from the surface to 1.6 meters at Dome C Concordia Station, East Antarctica, during January 2009. Measurements in the boundary layer combined with modeling of vertical turbulent mixing revealed evidence of fast Hg^0 oxidation processes inside this layer during low irradiation periods. However, unexpected high Hg^0 concentrations for remote places were measured under higher solar radiations. Hg^0 variations were well anti-correlated with ozone levels resulting in strong diel variations of Hg^0 . Photoreduction at the air-snow interface and fast oxidation inside the snow pack were also observed. Chemical mechanisms involving bromine compounds can be a realistic explanation for these phenomena. Given the size of the Plateau, the impact of this specific reactivity may have consequences at a larger scale on the global cycle of mercury.

4.1 Introduction

The study of mercury (Hg) cycle in Polar Regions is a major subject of concern due to the dramatic increases of Hg concentrations observed in the polar ecosystems in the last few decades. Unlike the Arctic, where mercury concentrations in biota are known to have increased with time [Dietz et al., 2009] and to be rather high, pollution problems due to mercury appear to be less obvious in Antarctica. However, recent studies showed an enhanced Hg bioaccumulation in terrestrial ecosystem samples collected close to Terra Nova Bay [Bargagli et al., 2005], suggesting that local deposition events of Hg may impact these ecosystems.

Gaseous Elemental Mercury (Hg^0) is the most abundant form of mercury in the atmosphere with a background concentration of approximately 1.7 ng.m^{-3} in the Northern Hemisphere and 1.3 ng.m^{-3} in the Southern Hemisphere [Slemr et al., 2003]. Hg^0 is also thought to have a residence time of about 6-24 months, allowing it to be globally transported far from its emission sources [Selin et al., 2007]. Oxidized mercury compounds, such as the operationally defined reactive gaseous mercury (RGM) and mercury associated with airborne particulate matter (PM), are normally found at much lower concentrations (in the pg.m^{-3} range) in the air.

Hg^0 concentrations in the atmosphere are stable except under special conditions in which Hg^0 can be rapidly oxidized. These fast atmospheric processes known as Atmospheric Mercury Depletion Events (AMDEs) have been observed in various places in Arctic regions in Canada [Schroeder et al., 1998, Poissant et al., 2002], USA (Alaska) [Lindberg et al., 2001], Svalbard, Norway [Berg et al., 2003], Greenland [Skov et al., 2004], and in the Antarctic coast [Ebinghaus et al., 2002a, Sprovieri et al., 2002, Temme et al.,

2003a, Brooks et al., 2008b].

The large Antarctic polar plateau has been considered for a long time as a 'chemical graveyard', where very few chemical processes were occurring. However, some recent studies have shown that the plateau is a highly oxidizing area [Eisele et al., 2008]. Ice and snow cover are known to play an important role in the reactivity of the overlying atmosphere [Dominé and Shepson, 2002]. For example, there is new evidence suggesting that nitrogen, in the form of nitrate, may undergo multiple recycling within a given photochemical season [Davis et al., 2008].

The impact of the Antarctic continent and its influence on the global geochemical cycle of mercury is unclear today, and is certainly under evaluated by current models [Selin et al., 2007]. Most of the actual research activities are located in the Northern Hemisphere, when the Antarctic regions have not been extensively monitored as shown in a recent review of Antarctic measurements [Dommergue et al., 2010b]. However, an effort has been first made to study the processes of AMDEs on coastal sites. More recently, the Antarctic Plateau has become a new focus of attention. To our best knowledge, only one study has been performed on this area by [Brooks et al., 2008a]. They have reported that the air at South Pole Station is highly enriched in oxidized species of mercury, and high oxidized mercury deposition has been assessed. These elements suggest an atypical cycle for mercury over the Antarctic plateau. Significant filterable mercury at South Pole Station was reported by [Arimoto et al., 2004] and low levels ($1-3 \text{ ng(Hg)}.L^{-1}$) of total mercury in pre-industrial ice cores from Dome C were measured by [Vandal et al., 1993]. [Jitaru et al., 2009] reported correlations between mercury deposition and cold climate periods.

However, many gaps of knowledge still exist regarding the chemical cycle of mercury in this large polar plateau. The detailed mechanisms and the compounds involved in these reactions have yet to be identified, as the role of the solar irradiation variations.

To go further in our understanding of the physic-chemical processes involving Hg over this large area of the planet, we present in this paper measurements made at Dome Concordia Station, west Antarctica, in January 2009. Measurements of gaseous elemental mercury in the air and in the snow-pack interstitial air were performed, and a local diffusion model was used to evaluate the impact of the oscillations of the low troposphere mixing layer. Measurements of oxidized species of mercury in the snow were also made.

4.2 Materials and methods

This study was conducted at Station Concordia (central Antarctica, $75^{\circ}06'S$, $123^{\circ}20'E$, 3220 m above sea level) located 1100 km away from the nearest coast of East Antarctica. Hg^0 was measured continuously both in the low troposphere and in the Snow Interstitial Air (SIA) from January 22 to 30, 2009. Station Concordia is a permanent station on the Antarctic polar plateau. During this study, there was 24 hours of sunlight. Local time is used throughout the paper.

To minimize contamination from the station, Measurements of Hg^0 were performed in the chemical clean area, which is located 800 meters south of the station, upward dominant winds. We used a Tekran 2537A mercury analyser for the determination of Hg^0 in the atmosphere and in the SIA. The pre-filtered air stream (soda lime trap and 0.2 mm Teflon particle filter) was alternatively collected on two gold cartridges A and B. Hg^0 was thermally desorbed and detected by cold vapor atomic fluorescence spectrometry at 253.7 nm. Dual gold cartridges allowed alternate sampling and desorption, resulting in continuous measurement of Hg^0 on a 10 minutes time step. 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 air was sampled at a flow rate of $1.0L.min^{-1}$. The analyser was calibrated every 24 h using an internal automatic permeation source injection. The detection limit for Hg^0 in this operation mode is about $0.1 ng.m^{-3}$. From January 22 to 28, 2009, we sampled ambient air 20 cm and 200 cm above the snow surface. The concentration of Hg^0 in SIA was intensively measured during the same period. GAMAS probes (Gaseous Mercury in Interstitial Air in Snow) were used at several depths to measure Hg^0 concentrations between 40 and 160 cm depth below the snow surface [Dommergue et al., 2003b]. 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., 2003b] and Ny-Alesund, Svalbard [Ferrari et al., 2005]. Four GAMAS probes were connected to the Tekran analyser, using home-made 6-ports (2 inlet in the atmosphere, 4 inside the snowpack). Teflon solenoid switches allowing alternate air-sampling inside the snow pack at 40cm, 80cm, 120cm and 160cm depth, each 10 minutes. Blanks of the probes have been performed.

Additional measurements were performed to study the vertical gradient of Hg^0 concentrations in the low troposphere. The so-called 'American tower' was used. This 45 meters tower is located 2 km west of the station and is used for meteorological studies. The 6-ports Teflon solenoid switch was also used to perform continuous measurements of Hg^0 at 3m, 5m, 10m, 15m, 30m and 45 m above the snow surface, with a 10-minutes sampling time at each height. The corresponding inlet lines used were DekabonTM lines. This setup

was used during a whole diurnal cycle on January 29 and 30.

Snow samples have been collected on the logistic trail between Concordia Station and coastal site of Dumont D'Urville station ($66^{\circ}40'S$, $14001'E$, 40 m above the sea level), to investigate a latitudinal gradient of deposition in Hg(II) species on the snow surface. All samples were immediately stored in the dark at temperatures lower than $-20^{\circ}C$ until analysis. We used ultra clean Teflon bottles and clean snow sampling procedures [Gauchard, 2005]. Field blanks, transportation blanks were also taken. Total Hg (Hg_T) in snow samples was measured with a Tekran Model 2600 using USEPA method 1631 revision E. Samples were oxidized with 0.5% v/v BrCl to preserve divalent Hg (Hg(II)) in solution and to digest strongly bound Hg(II) complexes. Excess BrCl was neutralized with prepurified hydroxylamine hydrochloride. The sample was then automatically injected, together with $SnCl_2$, into a reaction vessel, reducing Hg(II) to gaseous elemental Hg (Hg^0). Hg^0 was carried in an argon stream to two online gold traps. After thermal desorption, Hg^0 was detected by atomic fluorescence spectrometry. The Tekran Model 2600 was calibrated every day with the NIST SRM-3133 Hg standard. The limit of detection, calculated as 10 times the standard deviation of a set of 10 blanks, was 0.3 ng.L^{-1} and relative accuracy was determined as $\pm 8\%$ using a certified reference material (ORMS-4, National Research Council Canada). All samples were analyzed in triplicate.

Ozone measurements were performed continuously with a UV absorption monitor (Thermo Electron Corporation model 49I, Franklin, MA). The steel inlet of the sampling line is located at 5m above the ground level, in the chemical clean area, 700 meters south of the station. The data collected at 30-s intervals are reported here as 30-min averages.

Meteorological data including continuous measurements of vertical gradients of wind and temperatures were available at the American Tower. These data are relevant to evaluate the vertical mixing as discussed further. These measurements are used following the method described by [Genthon et al., 2010]. Details can be found therein.

To characterize air masses arriving at Concordia, 5-days backward trajectories were computed with the HYSPLIT (Hybrid Single-Particle Lagrangian Integrated Trajectory) model (R. R. Draxler and G. D. Rolph, NOAA Air Resources Laboratory, Silver Spring, Maryland, 2003) four times a day (at 0 :00, 6 :00, 12 :00 and 18 :00 UTC, i.e. at 2 :00, 8 :00, 14 :00 and 20 :00 local time) for January 2009. Two atmospheric levels were considered above Concordia as starting point to compute the back trajectories : 3250 and 3500 m above sea level (i.e. 20 and 270 m above the Concordia ground, respectively).

4.3 Results

4.3.1 Hg^0 in the atmosphere

Hg^0 was continuously measured in the atmosphere at both 20 cm and 200 cm above the snow surface from January 22 to 29, 2009. Hg^0 concentrations were in the range of lower than detection limit (0.1 ng.m^{-3}) to 2.3 ng.m^{-3} , with a mean value of $0.85 \pm 0.46 \text{ ng.m}^{-3}$. (cf figure 4.1). This average concentration was significantly lower than Hg^0 concentrations measured in other sites in the Arctic (1.55 ng.m^{-3} over the Arctic Ocean, [Aspmo et al., 2006], 1.57 ng.m^{-3} at Alert, Canada, [Steffen et al., 2005]), or over the Greenland ice cap (1.7 ng.m^{-3} , Summit, Central Greenland, [Faïn et al., 2007b]), but is in the range of typical background concentrations on coastal or in-land sites in Antarctica (0.54 ng.m^{-3} , South Pole Station, Central Antarctica, [Brooks et al., 2008a], 0.99 ng.m^{-3} , Neumayer Station, [Ebinghaus et al., 2002a], [Temme et al., 2003a], 0.9 ng.m^{-3} , Terra Nova Bay, [Sprovieri et al., 2002]). Nevertheless the measurements show for the first time evidence of large diurnal cycles for Hg^0 concentrations. An average daily cycle is proposed on the figure 4.2. The minimum concentration ($[Hg^0] = 0.3 \text{ ng.m}^{-3}$) is measured around 0 :00, then increase until 10 :00. A step is observed between 10 :00 and 14 :00 ($[Hg^0] = 0.8 \text{ ng.m}^{-3}$), and then the concentration decrease until midnight.

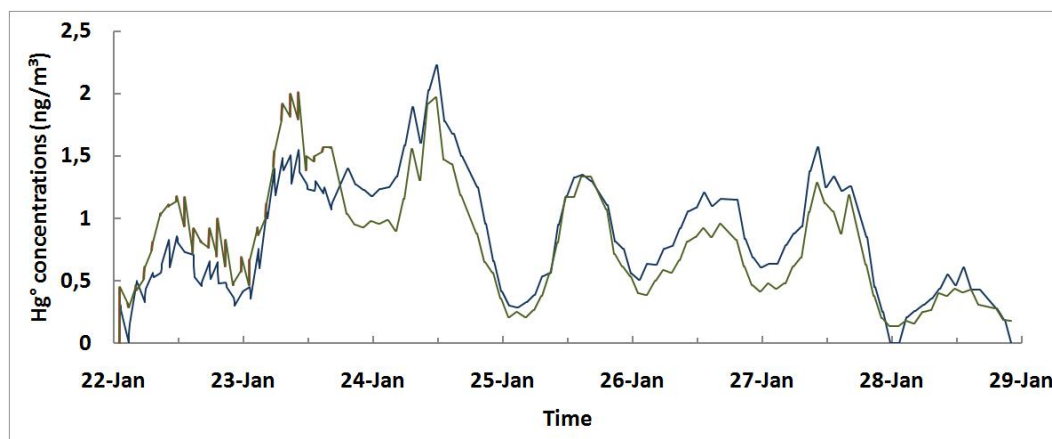


FIGURE 4.1 – Hg^0 concentrations 20 cm above the snow surface (green line) and 200 cm above the snow surface (blue line), from January 22 to 28, 2009, at Dome C.

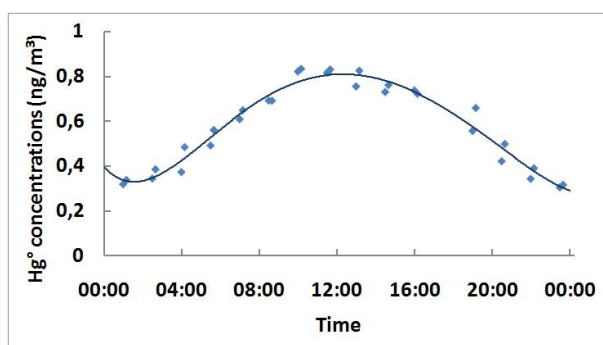


FIGURE 4.2 – Average daily cycle for Hg^0 concentrations at Dome C, from data at 20 cm and 200 cm above the snow surface, from January 22 to 28, 2009

High day-to-day fluctuations are observed : for example, average Hg^0 concentration is $1.25 \pm 0.45 \text{ ng.m}^{-3}$ for January 23-24, and $0.29 \pm 0.15 \text{ ng.m}^{-3}$ for January 28. These differences appear to be highly correlated with the wind speed and the temperature, as shown on the figure 4.3 : the high levels of Hg^0 are obtained when the temperature is exceptionally high (January 23-24), and the major Hg^0 depletion (January 28), when the temperature suddenly falls.

For the period January 22-23, Hg^0 concentrations in the near-surface air globally increased, and a decrease with height over the measured 2m gradient is observed (figure 4.1). From January 24 to 29, the opposite phenomenon occurs : Hg^0 atmospheric levels averagely decrease and a positive vertical gradient over the first two meters is shown. The inversion of this gradient occurs January 23, when the temperature is especially high.

Hg^0 has also been measured at different levels from 3m to 45m on January 29-30 during 30 hours, in order to study the existence of a vertical gradient. Results, presented on the figure 4.4, show no evidence of such a vertical gradient. However, these measurements have been performed under very strong wind conditions, contrary to those at 20cm and 200cm. These results cannot be extrapolated to the days before. Furthermore, the daily cycle appears to be much different than the ones observed in the previous days.

Additionally, backtrajectories have been intensively studied to evaluate correlations between concentrations of Hg^0 in the low troposphere and air masses from different origins (marine, continental). Nevertheless, no evidence has been observed, tending to prove that these variations mainly result from local chemical processes.

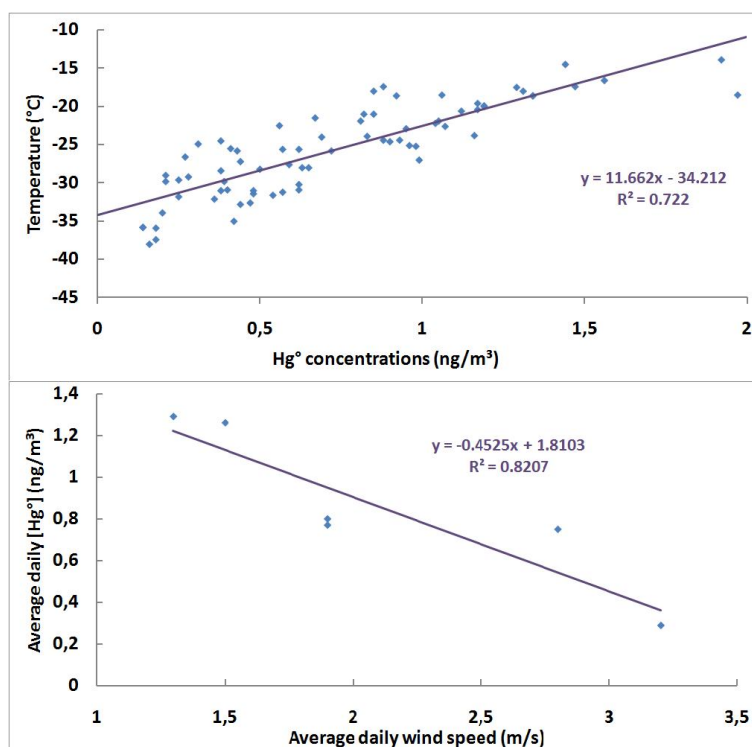


FIGURE 4.3 – Evidence of high correlation between Hg^0 concentrations and temperature (figure on the top) calculated with Hg^0 measurements at 20 cm and corresponding temperatures from January 22 to 28, 2009. Evidence of correlation between average daily Hg^0 concentrations and corresponding average daily wind speed (figure on the bottom) from January 22 to 28, 2009

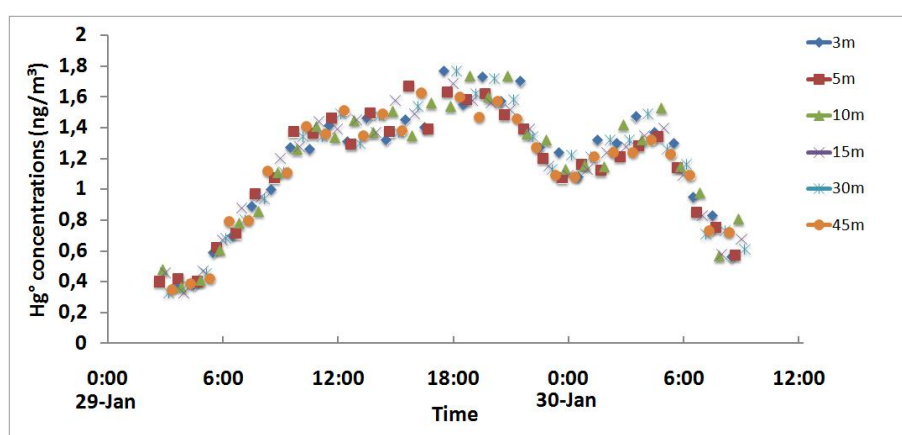


FIGURE 4.4 – Hg^0 concentrations at six heights from 3 meters to 45 meters above the snow surface, on January 29-30, 2009, at Dome C.

4.3.2 Hg^0 in the Snow Interstitial Air

Evolution of Hg^0 concentrations with depth, from the top surface to a depth of 160 cm, is presented on the figure 4.5. For each depth, all of the data col-

lected are graphed and the corresponding mean Hg^0 concentrations at each depth are shown. During the whole campaign, we observed a decrease in the mean Hg^0 concentration with depth in the snow interstitial air (SIA) with level above the atmospheric one at 40 cm and 80 cm depth, and below at 120 cm and 160 cm. These results suggest production of Hg^0 by photoreduction processes in the upper snow layer, and destruction below, by oxidation. At South Pole Station, [Brooks et al., 2008a] et al. Report that Hg^0 concentrations peaked at 3 ng.m^{-3} at a depth of 3 cm, indicating that the upper snow layer is producing Hg^0 . At Summit, Central Greenland, [Faïn et al., 2007a] observed destruction of Hg^0 in the SIA in spring 2005 and production in summer 2006.

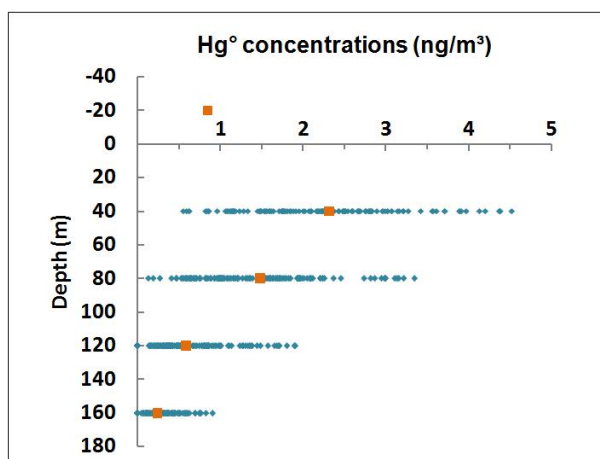


FIGURE 4.5 – Hg^0 concentrations (ng.m^{-3}) from the atmosphere to 1.6 meters depth in the SIA at Dome C. Data were measured from January 22 to 28, 2009 (blue circles). Mean concentrations in the SIA and the atmosphere referring to the same period are also graphed (orange square).

Evolutions of Hg^0 concentrations with time in the SIA are reported in the figure 4.6. Hg^0 concentrations in the first two meters of the snowpack exhibit a diel variation correlated to atmospheric concentrations with minimum concentrations at night hours and maximum concentrations during the day hours. However, the amplitude of the diel variation appears to be higher in the free air than in the SIA. As in the atmosphere, high day-to-day fluctuations are observed for Hg^0 levels in the SIA. January 24 and 25 exhibit the highest values. Then, concentrations decrease, and very low levels are observed on January 28, when a high depletion event seems to occur, both in the atmosphere and the SIA. The figure 4.7 shows the Hg^0 gradient around the air-snow interface, defined by the difference between the concentration at 40 cm depth in the SIA and the concentration at 20 cm height in the troposphere. This gradient is low for the 22nd and 23rd ($0.80 \pm 0.26 \text{ ng.m}^{-3}$), increases during the 24th and 25th ($2.21 \pm 0.53 \text{ ng.m}^{-3}$), and then decreases (for the 26th and 27th : $1.35 \pm 0.33 \text{ ng.m}^{-3}$), until January 28 (0.64 ± 0.18

$ng.m^{-3}$).

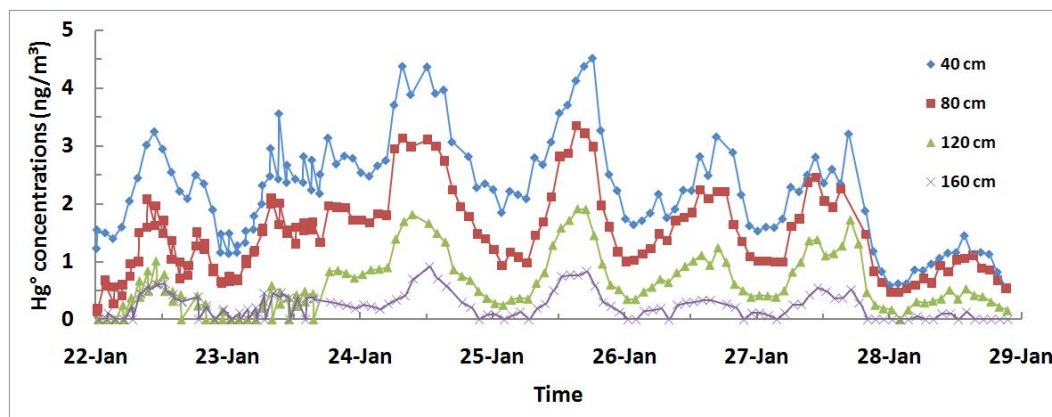


FIGURE 4.6 – Hg^0 concentrations at 40, 80, 120 and 160 cm depths in the SIA, from January 22 to 28, 2009, at Dome C.

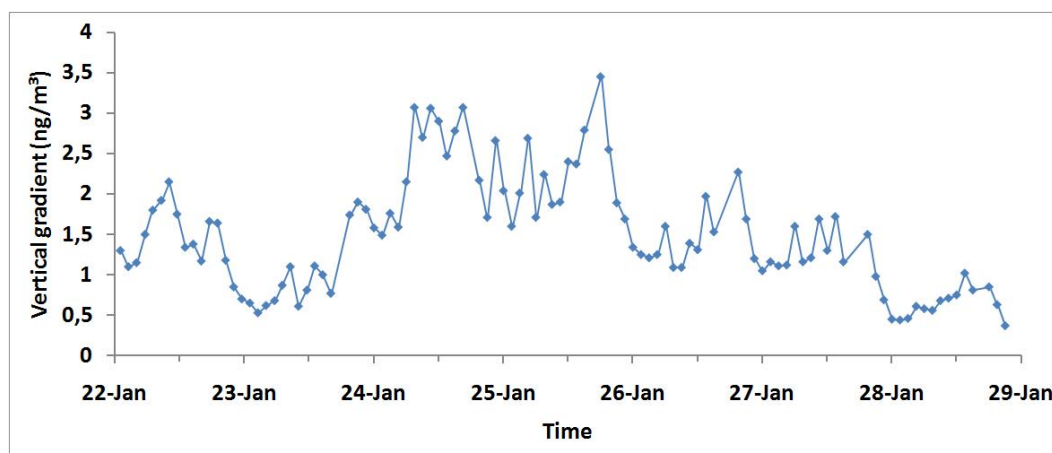


FIGURE 4.7 – Vertical gradient of Hg^0 at the air-snow interface, calculated as the difference between the concentration at 40 cm depth in the SIA and the concentration at 20 cm height in the troposphere

4.3.3 Hg^0 and Ozone

It is well known that the chemical processes involving Hg^0 and ozone in the atmosphere are not independent [Schroeder et al., 1998]. Mercury depletion events and ozone depletion events, occurring in polar coastal areas, are well known and are both due to fast chemical processes involving halogens. In Antarctic coastal areas, both correlation [Ebinghaus et al., 2002a] and anticorrelation or no correlation [Temme et al., 2003a, Sprovieri et al., 2002]

have been observed in the lower troposphere depending on the period of the year.

The evolution of surface ozone over Antarctica has been observed in both coastal and central area. As discussed by [Davis et al., 2008], the photo-denitrification of surface snow is responsible for high NO_x levels at South Pole during summer (a few hundreds of pptv). A consequence of these high NO_x summer levels at the South Pole is a significant photochemical production of ozone that is indeed detected in the ozone record [Crawford et al., 2001]. Ozone levels on coastal areas are lower, due to high oxidising properties of the atmosphere in these sites [Legrand et al., 2009].

30 minutes-averaged ozone mixing ratios at Concordia from January 22 to 31 are reported on the figure 4.8. These results exhibit strong anticorrelation between Hg^0 and O_3 . At a daily scale, O_3 levels reach a maximum around midnight, when $[Hg^0]$ is minimum. The highest levels for O_3 (between 26 and 31 ppbv) are observed on January 22, 25 and 28 around midnight, when Hg^0 is fully depleted (under the detection limit). The lowest values (less than 16 ppb) correspond to especially high levels for Hg^0 (until more than $2\text{ ng}\cdot\text{m}^{-3}$) for January 23-24. Very fast decreases of Hg^0 are correlated with very fast increases of O_3 levels (January 25-27), and vice versa (January 23). Evidence of these anticorrelations is shown on the figure 4.9.

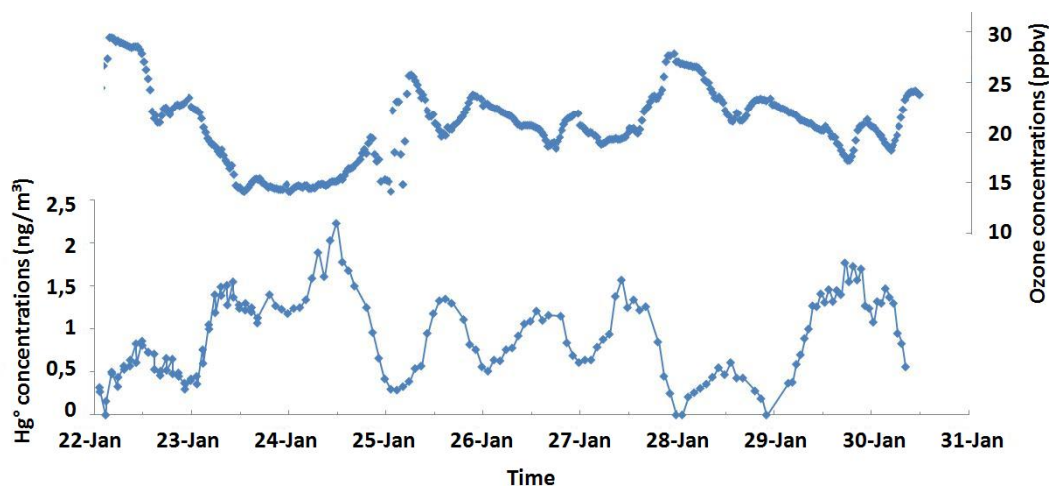


FIGURE 4.8 – O_3 concentrations 5 m above the snow surface (top figure) and corresponding Hg^0 concentrations 2 m or 3 m above the snow surface (bottom figure) from January 22 to 30, 2009, at Dome C.

During January 29-30, as considered before, unexpected variations of Hg^0 are observed, very different from the average daily cycle. These variations are well correlated with ozone variations : on the 29th, between 0 :00 and 18 :00,

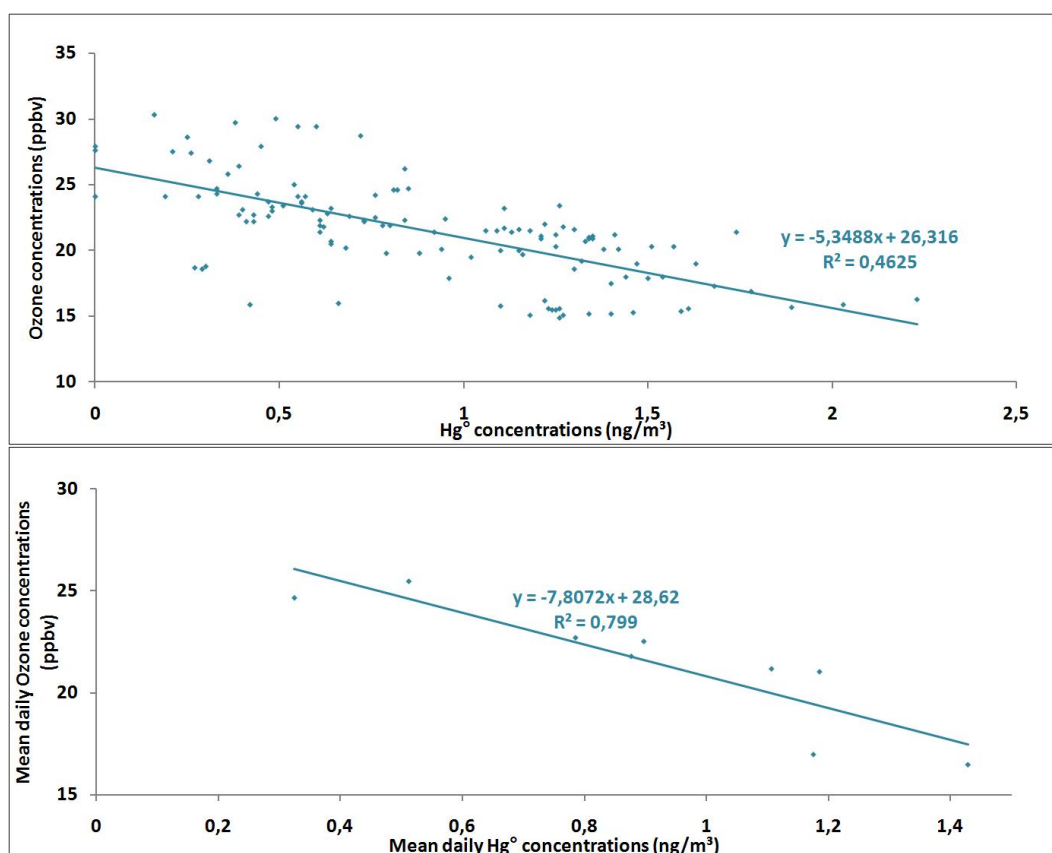


FIGURE 4.9 – Evidence of high anticorrelation between Hg^0 concentrations and O_3 concentrations from January 22 to 30, 2009, at Dome C considering the continuous measurements (figure on the top) and the average daily concentrations (figure on the bottom).

Hg^0 increases and O_3 decreases; between 18 :00 and 2 :00, Hg^0 decreases when O_3 increases. Then, until 30th, 5 :00, Hg^0 increases and O_3 decreases; between 5 :00 and 10 :00, Hg^0 decreases when O_3 increases.

4.3.4 Total mercury in the snow surface

Unfortunately, contamination problems have occurred in the samples that were collected at Dome C during the field campaign, and Hg_T data are not available for this site. However, measurements of total mercury (Hg_T) in the snow surface have been measured on the logistic trail between Dome C and Dumont D'Urville station, at 11 stop points. Hg_T concentrations were averagely 47.0 ng.L^{-1} and in the range $4.2\text{-}194.4 \text{ ng.L}^{-1}$. The first measurement has been measured 131 kilometres from Dome C and its concentration is 60.3 ng.L^{-1} with a standard deviation of 8.1 ng.L^{-1} . These levels are high, and in good agreement with [Brooks et al., 2008a] conclusions about high

deposition of oxidised mercury onto the Antarctic snow surface.

4.4 Impact of the atmospheric turbulence

4.4.1 Vertical mixing and mixing layer

The interpretation of atmospheric Hg^0 measurements is complex considering the different physic-chemical phenomena that are likely involved. Hg^0 concentrations are driven by (a) oxidation processes of Hg^0 by oxidants that could be produced in the troposphere and in the snow and/or imported from coastal and marine areas, (b) the transport of air masses of different origin and composition, (c) the snow-pack as a source of Hg^0 and (d) the vertical mixing of the troposphere. A good knowledge of physical processes of this region is primordial in order to discuss the cycling of chemical species. The Antarctic plateau is characterized by an active atmospheric turbulence that has a great impact on the vertical mixing of chemical species [Schwerdtfeger, 1984, Garratt, 1992]. Basically, when the solar irradiation is low, at night hours, the snow surface is colder than the atmosphere above, and this temperature stratification, correlated with horizontal wind speed stratification, allows no vertical mixing. Conversely, when the solar irradiation increases, an inversion of these stratifications occurs, and fast vertical mixing is observed due to turbulence [Schwerdtfeger, 1984]. Thus, the so called mixing layer, which is the vertical layer where the mixing exists, is characterized by daily oscillations. An average daily cycle is shown on the figure 4.10, adapted from [Legrand et al., 2009].

4.4.2 Consequences on the Hg^0 measurements

As shown on this picture, during the night, the vertical mixing height is around 20 meters, and increases until 200 meters averagely during the day hours. As a consequence, Hg^0 concentrations measured around midnight provide information about the Hg^0 chemical reactivity at the air-snow interface : the vertical mixing is limited to the first 20 meters of the low troposphere, which are confined and thus isolated from the atmospheric layers above. Then, during the day hours, the vertical mixing occurs, and this layer is diluted into the troposphere above, which can provide information about Hg^0 concentrations in the upper layers.

Nevertheless, these oscillations of the mixing layer are submitted to high day-to-day fluctuations and their interpretation is complex. A powerful tool to go further in the understanding of these physical phenomena is the measurements of the vertical gradients of temperature. As previously discussed, a stratification of these parameters indicates no vertical mixing, and on the

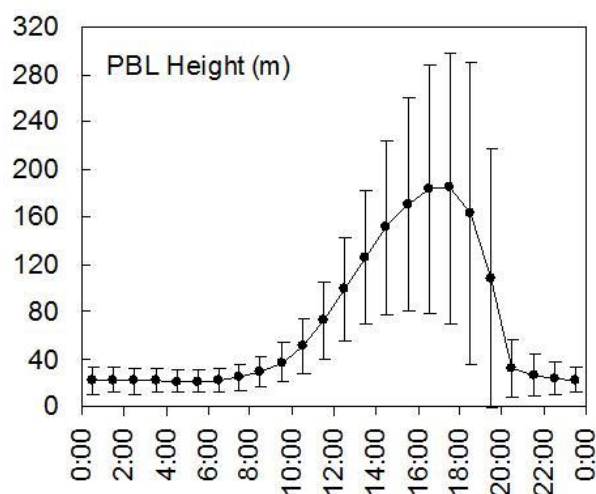


FIGURE 4.10 – Mean simulated PBL height at Dome C, calculated from MAR model, adapted from [Legrand et al., 2009]

opposite, no vertical gradients correspond to a homogenous vertical mixing of the chemical species. Temperature measurements were performed at different heights (4.6 m, 12.0 m, 19.4 m, 26.9 m, 34.2 m, 43.4 m above the snow surface) on the 'American tower' and results are presented on the figure 4.11.

Two different behaviors can be identified : first, a vertical gradient of temperature is measured, revealing stratified conditions and no vertical mixing for Hg^0 . Secondly, values of these parameter can be the same at each height, corresponding to an active vertical mixing for Hg^0 . Both of these situations are shown on the figure 4.11.

This figure shows a high correlation between daily variations of Hg^0 and vertical mixing of chemical species : stratified conditions, usually during night hours, can be related to decreases of atmospheric Hg^0 concentrations, when an active vertical mixing deals with increases of these concentrations.

The night hours between January 23 and 24 are the only one that show no wind and temperature stratification. This is due to high temperatures observed during this night. As a consequence, no destruction of Hg^0 is observed during this period.

January 25, 26 and 27 show regular day-to-day fluctuations of concentrations, with minimum concentrations around $0.3-0.5 \text{ ng.m}^{-3}$ corresponding to low irradiation conditions, and daily maximum concentrations around $1.2-1.4 \text{ ng.m}^{-3}$. For this period, these concentrations increase when mixing conditions are observed (before noon), and decrease during stratified conditions

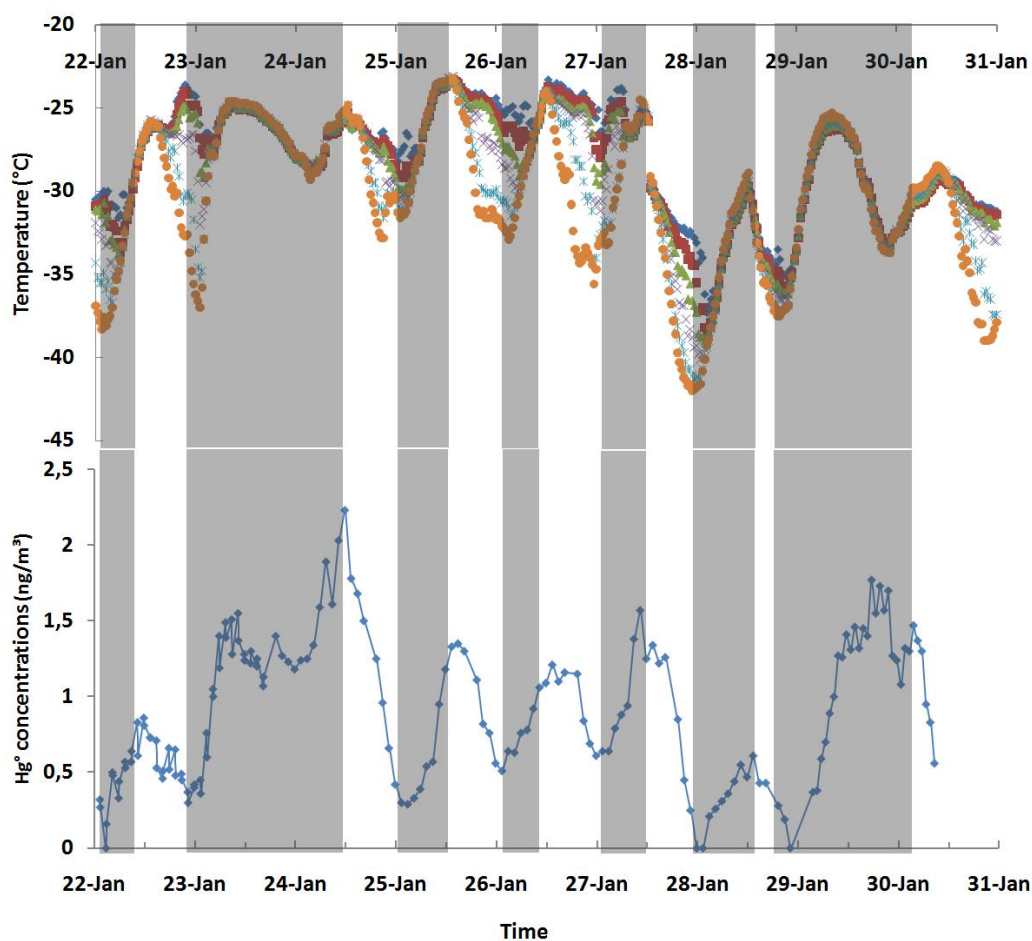


FIGURE 4.11 – Temperature measurements at 4.6 m, 12.0 m, 19.4 m, 26.9 m, 34.2 m and 43.4 m above the snow surface, and corresponding Hg^0 concentrations. The grey zones represent the vertical turbulent mixing conditions, and the white zones correspond to the stratified conditions

(during the afternoon).

January 28 follows the same behavior, nevertheless, as previously discussed, this day is characterized by very low Hg^0 concentrations (minimum under the detection limit, maximum around 0.5 ng.m^{-3}) and very low temperatures. This event could indicate origin of air masses coming from the high elevated part of the Antarctic Plateau.

The measurements performed on January 29 and 30 show no temperature stratification, as a consequence of the very high winds observed, and continuous mixing conditions are obtained. The concentrations increase until 1.7 ng.m^{-3} . The decrease corresponds to the return of stratified conditions on January 30.

All of these observations could indicate a destruction of Hg^0 in the confined mixing layer during the hours of low solar irradiation, and then a mixing with the undepleted atmospheric layer above, combined with photoemission of Hg^0 from the snow surface, when the solar irradiation increases during the day. The high concentrations of total mercury on the snow surface (this study and [Brooks et al., 2008a]) are in good agreement with active oxidation of Hg^0 inside the mixing layer. The daily maximum concentrations measured are often higher than the average concentrations measured in other part of Antarctica, in the plateau (0.45 ng.m^{-3} , South Pole Station, [Brooks et al., 2008a]) and on the coasts.

To go further in the comprehension of these phenomena, we will use a model to quantify these evolutions.

4.5 Modelisation of the turbulence fluxes inside the mixing layer

In order to assess the impact of atmospheric turbulence on the vertical mixing of Hg^0 and quantify this mixing, a simulation of the atmospheric circulation over the Antarctic ice sheet has been performed using the limited area model MAR (Modèle Atmosphérique Régional).

4.5.1 Description of the MAR model

MAR is a regional climatic model that simulates meteorological parameters over the Antarctic continent. Physical parameters, such as vertical gradients of temperature, horizontal wind speeds, solar radiation, etc., calculated by the MAR are required to model the evolution of Hg^0 concentration as it will be presented here.

The model top level is situated at 1 hPa, and there are 60 levels in the vertical. The vertical resolution is roughly 3 m up to 40 m above the surface, and decreases upwards. MAR has been developed at the Laboratoire de Glaciologie et Géophysique de l'Environnement for polar regions with a horizontal resolution of 80 km and a 2-minutes time step [Gallée and Schayes, 1994, Gallée, 1995]. Basically, it uses primitive equations with the hydrostatic assumption. A description of the model is presented by [Gallée and Gorodetskaya, 2008] and reference therein. Briefly the turbulence scheme is based on an E-e scheme and on the Monin-Obukhov Similarity theory (MOS) respectively outside and inside the lowest model layer, assumed to be the Surface Boundary Layer (SBL). A dependence of the Prandtl number on

the Richardson number has been included in order to take into account the less efficient turbulent transport of heat under very stable conditions. MAR simulations have been recently validated with respect to observations from Automatic weather station at Concordia [Gallée and Gorodetskaya, 2008].

4.5.2 Local model of Hg^0 diffusion and reactivity

The following model has been developed at the Laboratoire de Glaciologie et Géophysique de l'Environnement by Hubert Gallée to quantify the mixing ratios and evolution of concentrations of NO_x , and adapted and validated to model the variations of concentrations of Hg^0 in the mixing layer at Dome C. A general scheme of the model is shown on the figure 4.12.

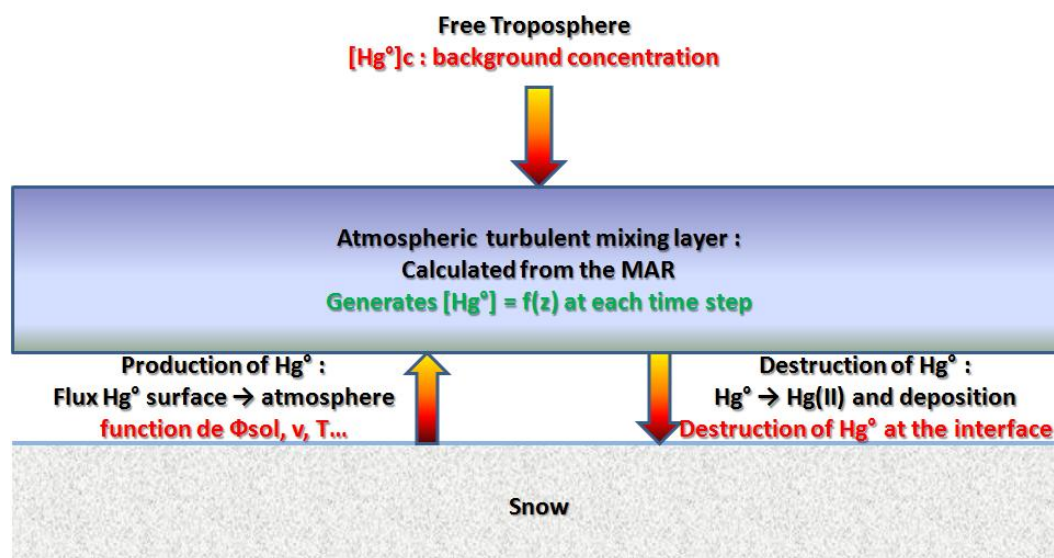


FIGURE 4.12 – General scheme of the turbulent diffusion model used to calculate Hg^0 concentrations as a function of time and height in the low troposphere at Dome C.

At each time step of the MAR, this model will calculate the vertical distribution of Hg^0 taking account of the vertical mixing resulting of the physical parameters, the emission from the snow surface (modeling reduction of previously deposited $Hg(II)$ species), the oxidation of Hg^0 into $Hg(II)$ species in the atmosphere and the Hg^0 concentrations in the free troposphere above the mixing layer.

The free parameters that can be adjusted to get the best interpolation between observation and modelisation are :

- The expression of the production flux of Hg^0 , Φ_P , from the snow surface to the air, as a function of irradiation, temperature, wind speed, etc.
- The expression of the destruction flux of Hg^0 , Φ_D , at the air-snow interface.
- The Hg^0 concentration in the free troposphere $[Hg^0]_c$.

Thus, it is possible to discriminate physical and chemical phenomena occurring, and improve the understanding of the reactivity of Hg^0 in the mixing layer. Different tests of the model have been performed to assess its validity.

4.5.3 Results provided by the model

As previously discussed, the measurements of Hg^0 concentrations show high day-to-day fluctuations. The model was used from January 25 to 27, when the daily oscillations of these concentrations appear to be reproducible. The wind and temperatures gradient confirm that these days are under mixing layer averaged oscillations that are well reproduced by the MAR model.

The figure 4.13 exhibits a simulation corresponding to the following parameters :

- air to snow deposition flux $\Phi_D = 2 \text{ ng.m}^{-2}.\text{h}^{-1}$.
- a reemission flux from the snow surface to the atmosphere described by a constant multiplied by solar irradiation. Thus, this flux is $\Phi_P = 0.2 \text{ ng.m}^{-2}.\text{h}^{-1}$ at night hours and $\Phi_D = 2 \text{ ng.m}^{-2}.\text{h}^{-1}$ during day hours.
- a constant value $[Hg^0] = 1.3 \text{ ng.m}^{-3}$ in the atmosphere above the mixing layer.

This figure shows decrease of Hg^0 concentrations from 1.3 ng.m^{-3} to $0.4\text{--}0.5 \text{ ng.m}^{-3}$ during night hours, and then an increase corresponding to the elevation of the mixing layer during day hours, what is in good agreement with Hg^0 concentrations measurements for the same period. The model allows to prove that :

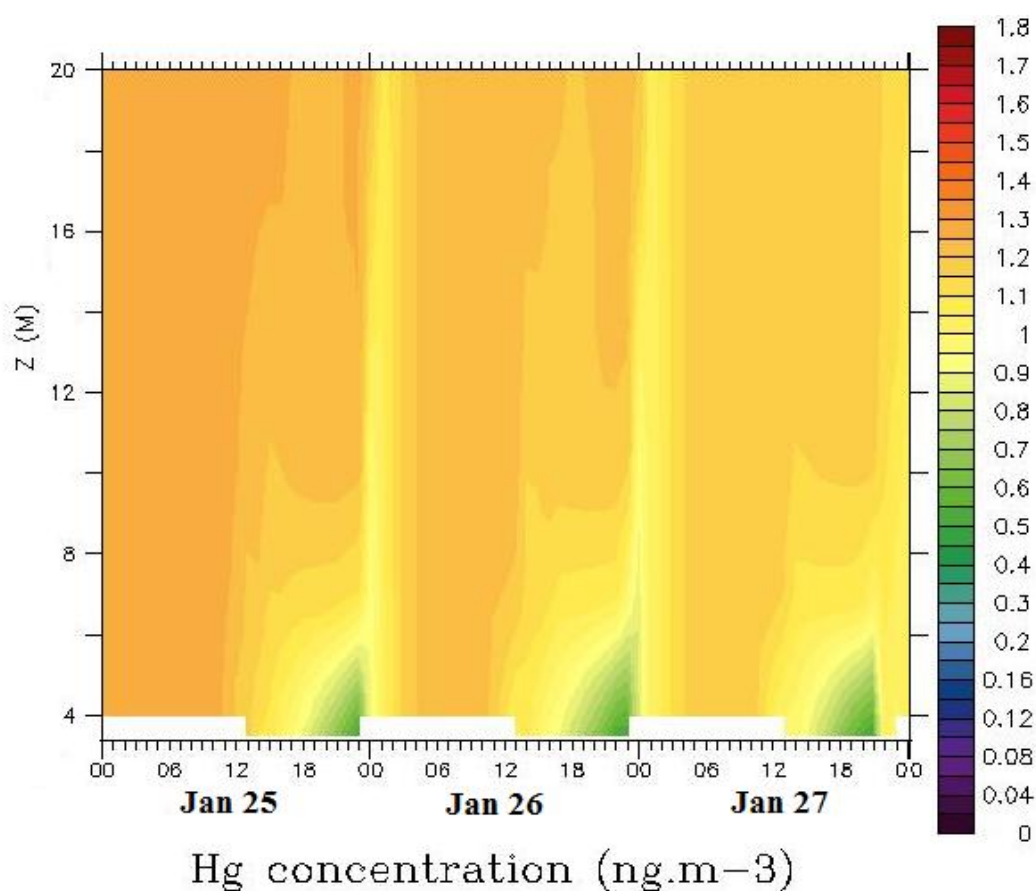


FIGURE 4.13 – Hg^0 concentrations as a function of time and height calculated by the turbulent diffusion model

- Fast chemical processes during night hours are required to explain the decrease of Hg^0 concentrations. This cannot be due only to turbulent mixing.
- The oscillations of the mixing layer need to be considered to understand the Hg^0 measurements.
- The chemical cycle proposed in the paragraph 4.4.2 is quantitatively realistic.

The results from this model above tend to suppose an average daily cycle for Hg at Dome C in January, with fast oxidation processes occurring at night hours inside the mixing layer, and then dilution with the atmospheric layers above combined with photoemission of Hg^0 from the snow surface during

day hours. Superimposed on this cycle are long-term oxidized mercury burial above the active mixing layer, transport of air masses enriched or depleted in Hg^0 and oxidized mercury inside the polar plateau or out of the polar plateau region.

4.6 Discussion

4.6.1 Oxidation of Hg^0 inside the mixing layer during night hours

The results presented in the section 4.3.1 exhibit a daily depletion of atmospheric Hg^0 inside the mixing layer for the considered period. Model and meteorological gradients suggest a 20 meters high mixing layer during night hours, and an average decrease of Hg^0 from 1.3 ng.m^{-3} to 0.5 ng.m^{-3} in 8 hours (16 :00 to 0 :00). The corresponding algebraic flux is around $-2 \text{ ng.m}^{-2}.h^{-1}$ from the snow to the atmosphere. This flux can be compared to [Brooks et al., 2008a] values at South Pole Station. For the study period, the average measured Hg^0 surface flux to the near surface air was $+8.1 \text{ ng.m}^{-2}.h^{-1}$, while the average RGM deposition estimated flux was $-10.8 \text{ ng.m}^{-2}.h^{-1}$.

The proposed cycle by [Brooks et al., 2008a] for South Pole appears much different than the cycle proposed by our model. These authors suggest oxidation for Hg^0 in the upper layer of the free troposphere by bromine species, followed by deposition of oxidized mercury species into the snow surface. Two main differences between this study and ours can be pointed out.

First, the measurements at Dome C were performed in late January while [Brooks et al., 2008a] study occurred in November and December. Brooks show that mercury oxidation rates only begin to peak from the end of December, with maximum values at the end of January when extremely high oxidized mercury concentrations were measured in the near-surface air (RGM+PM; $100\text{-}1000 \text{ pg.m}^{-3}$). These measurements indicate a different reactivity for Hg in Antarctica in late spring and early summer. This maximum of the Hg oxidation rate period (January-February) roughly corresponds to the annual photochemical peak cycles of nitrogen oxides, OH and HO_2 [Davis et al., 2008]. Second, unlike Dome C where daily irradiation cycles, there are no daily oscillations of the mixing layer at South Pole.

The very fast oxidation can be related to AMDEs, occurring in Arctic, Sub-Arctic and Antarctic coastal areas, and resulting in very fast oxidation of atmospheric Hg^0 into Hg(II). The life time of Hg^0 is in the same order of magnitude, and much lower than usually observed under undepleted conditions (6-24 months, [Selin et al., 2007]). The so called AMDEs are ge-

nerally characterized by a positive correlation between Hg^0 and O_3 depletion [Schroeder et al., 1998]. As a consequence, the same chemical pathways are evoked involving halogen radicals such as bromine or iodine compounds [Lindberg et al., 2002]. Contrary to AMDEs, we notice a strong anticorrelation between Hg^0 and O_3 . Ozone chemistry over the Antarctic Plateau in January is thought to be driven by the nitrogen oxides cycle, leading to O_3 production during night hours inside the mixing layer [Legrand et al., 2009]. Two hypotheses can be imagined. First, nitrogen oxides could be involved in fast oxidation processes of Hg^0 . Second, halogens radical could be responsible for Hg^0 destruction, which would also lead to O_3 destruction. The O_3 loss could be compensated by ozone production by nitrogen oxides. These antagonist mechanisms for ozone could result globally in production of ozone during the night hours inside the mixing layer, when Hg^0 is oxidized by bromine or iodine compounds.

As previously mentioned, both the SIA and the low mixing layer at night hours exhibit fast destruction of Hg^0 . Destruction of Hg^0 inside the SIA have been reported by different studies in the Arctic ([Faïn et al., 2007a] at Summit, Central Greenland, [Ferrari et al., 2004a] at Station Nord, North Greenland) and in the Antarctic Plateau [Brooks et al., 2008a]. [Ferrari et al., 2004a] suggest that the snow act as a source of previously deposited Br_2 , and then the same mechanisms as during AMDEs, which is confirmed by [Maron et al., 2008]. [Brooks et al., 2008a] suggest that oxidation processes involving bromine species occur in the free troposphere, and that the oxidized mercury species produced (such as $HgBr_2$) are then advected into the snow surface. This hypothesis is confirmed by [Holmes et al., 2010] study that calculates high oxidation rates for Hg^0 at high south latitudes involving bromine compounds. The same authors model high levels of BrO in the vertical column over the Antarctic Plateau. [Holmes et al., 2006, Holmes et al., 2010] suggest that the Hg^0/O_3 anticorrelation events observed by [Sprovieri et al., 2002] and [Temme et al., 2003a] are a consequence of Antarctic subsidence events with an active Br+Hg chemistry. The same anticorrelation reported here is in good agreement with this hypothesis.

This advection of oxidized mercury species containing halogens deposited on the snow surface could be a source of halogens compounds, and the photoreduction suggested by the cycle we propose could produce bromine into the atmosphere and the SIA, and induce fast oxidation of Hg^0 inside the SIA and the confined mixing layer.

Thus, a competition seems to exist between photoreduction of Hg(II) on the snow surface, leading to production of Hg^0 into the atmosphere and the SIA, and oxidation of Hg^0 by halogen compounds. The photosensitivity of these corresponding mechanisms needs also to be discussed. This oxidation of Hg^0 modeled here appears when the solar radiation reaches a minimum,

that is the opposite of usually photoactive oxidation of Hg^0 into oxidized species of mercury. We can thus suppose that these processes still exist when the irradiation is higher, but are not visible because of the mixing into a deeper layer and the production of Hg^0 by the snow surface.

4.6.2 Unexpected high levels of Hg^0 above the mixing layer

Another singularity of the modelled cycle is the high levels of Hg^0 supposed above the active mixing layer. These levels are much higher than on the Antarctic coast (0.99 ng.m^{-3} , Neumayer Station, [Ebinghaus et al., 2002a, Temme et al., 2003a], 0.9 ng.m^{-3} , Terra Nova Bay, [Sprovieri et al., 2002]) and over the Antarctic Plateau (0.54 ng.m^{-3} , South Pole Station, Central Antarctica, [Brooks et al., 2008a], in November/December). As previously discussed, considering [Brooks et al., 2008a] measurements for filterable mercury, the reactivity of Hg in the Antarctic polar plateau appears much different in late spring and early summer. These authors report filterable Hg levels around 1000 pg.m^{-3} in January, suggesting a global enrichment of the atmosphere in mercury, leading to values in TGM much higher than on the Antarctic coasts, and the average value of the southern hemisphere (1.3 ng.m^{-3} , [Selin et al., 2007]).

We mentioned competition between production and destruction of Hg^0 . As a consequence, a chemical equilibrium between Hg^0 and Hg(II) might exist, driven by solar radiation (direct influence on the chemical rates, and also on the oscillations of the mixing layer), temperature and wind as previously noted, and resulting in high variations for Hg^0 concentrations. The low temperatures tend to increase the oxidation influence (January 28), and high temperatures appear to increase the reduction processes role. The impact of the temperature on the oxidation rate follows the same tendency that the one discussed by [Cole and Steffen, 2010].

4.7 Summary

This first study of Hg cycle on an Antarctic inland site subject to daily variations of solar radiation has highlighted some specificities of its reactivity over the Antarctic Plateau. Hg^0 is anticorrelated with ozone and follows high diel and day-to-day fluctuations, indicating fast oxidation processes occurring during low irradiation periods in a confined mixing layer and dilution in the low troposphere above, enriched in mercury, when the solar radiations generate an active vertical turbulence, probably associated with photoreduction on the snow surface. This oxidation leads to high levels of total mercury on the snow surface followed by photoreduction and reemission as Hg^0 to the atmosphere and the SIA. This study, and the consideration of [Brooks

et al., 2008a] and [Holmes et al., 2006, Holmes et al., 2010], tend to indicate a strong impact of bromine compounds on this active chemistry.

Considering the large surface and the Hg amounts stored on the Antarctic continent, these phenomena could play an important role on a global scale. The quantification of this impact is complex because the seasonality of Hg chemistry has not been studied yet, especially the Hg^0 concentrations and the reemission rates from the snow matrix during winter. The Antarctic Plateau could thus act as a sink of mercury or a large transfer reservoir. Due to powerful katabatic winds, a fraction of deposited mercury could be easily transferred to coastal sites. [Brooks et al., 2008a] measurements of total mercury in a snow pit show persistence of elevated Hg concentrations at 15 cm depth that could indicate a pluriannual influence of this summer deposition.

To go further in the interpretation of the total impact of the Antarctic continent on Hg global cycle, extended studies are required, especially during winter, including different chemical forms of mercury inside the different matrixes. A better assessment of these phenomena is also needed to discuss the Hg records obtained from ice cores.

Acknowledgements

National financial support and field logistic supplies for over winter and summer campaigns were provided by Institut Paul Emile Victor (IPEV) within the French program Glaciologie 902. This work was also partly funded by the ANR VMC VANISH (project ANR-07-VULN-013). The authors gratefully acknowledge Philippe Posenti, Laurent Arnaud, Jérôme Chappellaz, Bruno Jourdain and Emmanuel Le Meur for their support in the preparation of the campaign and in the field.

Chapitre 5

Exploitation de l'air du névé de Dome C

5.1 Motivation de cette étude

Nous avons vu au chapitre 3 l'intérêt de l'étude du névé de NEEM pour interpréter la réactivité chimique et le cycle du mercure à l'échelle de l'Arctique. Nous avons mis en évidence au paragraphe 1.3.2.1 l'hétérogénéité des hémisphères en ce qui concerne les émissions anthropiques de mercure dans l'environnement. [Wilson et al., 2005] et [Mason and Sheu, 2002] présentent les variations spatiotemporelles de ces émissions. De l'hétérogénéité de ces sources résulte un gradient interhémisphérique de concentration en mercure élémentaire gazeux Hg^0 . La figure 1.11 adaptée de [Strode et al., 2007] et [Selin et al., 2007], présentée au paragraphe 1.3.3, met en évidence ce gradient. Si les régions arctiques, et les régions industrialisées européennes et nord-américaines ont été étudiées intensivement depuis la fin des années 1990 [Sprovieri et al., 2010b], les données concernant l'hémisphère sud sont beaucoup plus rares.

Au même titre que pour l'hémisphère nord, les données antérieures aux années 1990 manquent pour caractériser la réponse de l'atmosphère aux perturbations anthropiques. Les données semi-continues se limitent aux sites de Cape Point (Afrique du Sud, [Baker et al., 2002]), Neumayer (Antarctique, [Ebinghaus et al., 2002a]), Terra Nova (Antarctique, [Sprovieri and Pirrone, 2000], [Sprovieri et al., 2002]) and Scott Base, ainsi qu'à des données ponctuelles de croisières dans l'Atlantique Sud [Temme et al., 2003b]. L'évolution rapide des sources d'émission au Brésil, en Afrique du Sud et en Australie [Mason and Sheu, 2002] rend complexe la caractérisation du rôle de l'atmosphère de l'hémisphère sud dans le cycle global du mercure, et des données antérieures seraient de première importance pour comprendre cette évolution et la réponse environnementale correspondante.

A ce titre, le vaste plateau Antarctique constitue une zone d'étude privilégiée, et une archive environnementale conséquente, potentiellement représentative du signal atmosphérique en mercure dans l'hémisphère sud. La couche supérieure de cette calotte polaire, le névé, a permis de reconstruire l'évolution passée en concentration de différents gaz (CO_2 , CH_4 , [Rommelaere et al., 1997], [Bräunlich et al., 2001]), sur une échelle de temps de quelques décennies. La glace située plus en profondeur a permis des reconstructions sur des échelles de temps beaucoup plus importantes (CH_4 , [Louergue et al., 2008]).

La question de la possibilité de l'utilisation de ces archives pour l'étude du mercure élémentaire gazeux Hg^0 demeure, du fait du faible nombre d'études caractérisant la réactivité du mercure dans la neige du plateau antarctique [Brooks et al., 2008a]. L'étude entreprise au chapitre 4, sur le site de Dôme C (Antarctique de l'ouest), a fait apparaître une forte réactivité de Hg^0 dans l'air de la neige et dans la basse troposphère pendant l'été austral. Nous

avons cependant vu au chapitre 3 que malgré une réactivité importante dans la neige sur le site de NEEM (Nord Groenland), des niveaux représentatifs des niveaux moyens atmosphériques étaient mesurés à des profondeurs dépassant la zone de diffusivité saisonnière. [Faïn et al., 2007a] sont arrivés aux mêmes conclusions sur le site de Summit (Groenland central). La réactivité de surface n'est donc pas nécessairement un obstacle insurmontable pour l'exploitation du signal du névé dans une perspective paléoenvironnementale.

L'étude présentée dans cette partie a été entreprise en janvier 2009, sur le site de Dôme C, dans le même cadre que l'étude de réactivité de surface présentée au chapitre 4, à savoir le programme Glaciologie 902 de Jean-Marc Barnola. La méthodologie est celle décrite au paragraphe 2.2, on pourra s'y reporter pour les détails de la mise en oeuvre expérimentale. Cette étude a été marquée par des problèmes logistiques qui ont perturbé l'opération de forage. Les résultats présentés ici sont donc des résultats partiels, qui n'ont pas permis de reconstruire l'atmosphère passée en Hg^0 , mais rendent possible une étude préliminaire sur la faisabilité de cette expérience dans le futur.

5.2 Présentation des résultats

Les résultats présentés ici sont les concentrations en Hg^0 mesurées à différentes profondeurs dans le névé : 10 mètres, 20 mètres, 40 mètres, 60 mètres et 63 mètres. Ces mesures ont été réalisées avec un analyseur Tekran 2537A (cf paragraphe 2.1.1) avec un pas de temps de 5 minutes et un débit de prélèvement de $1L.min^{-1}$. Le temps de prélèvement à chaque profondeur a varié entre 2 et 3 heures.

5.2.1 Profil de concentration en Hg^0 dans le névé

Les résultats de ces mesures sont présentés sur la figure 5.1.

5.2.2 Première lecture de ces résultats

Les résultats obtenus sont sensiblement différents de ceux obtenus au Groenland. Les mesures à 10 mètres et 20 mètres de profondeur font apparaître des concentrations en dessous de la limite de détection de l'instrument, qui doit être de l'ordre de $0,20 ng.m^{-3}$ dans les conditions d'utilisation précitées. Plus en profondeur, on retrouve un signal détectable avec des concentrations respectivement à $0,52 \pm 0,13 ng.m^{-3}$; $0,59 \pm 0,09 ng.m^{-3}$ et $0,55 \pm 0,14 ng.m^{-3}$.

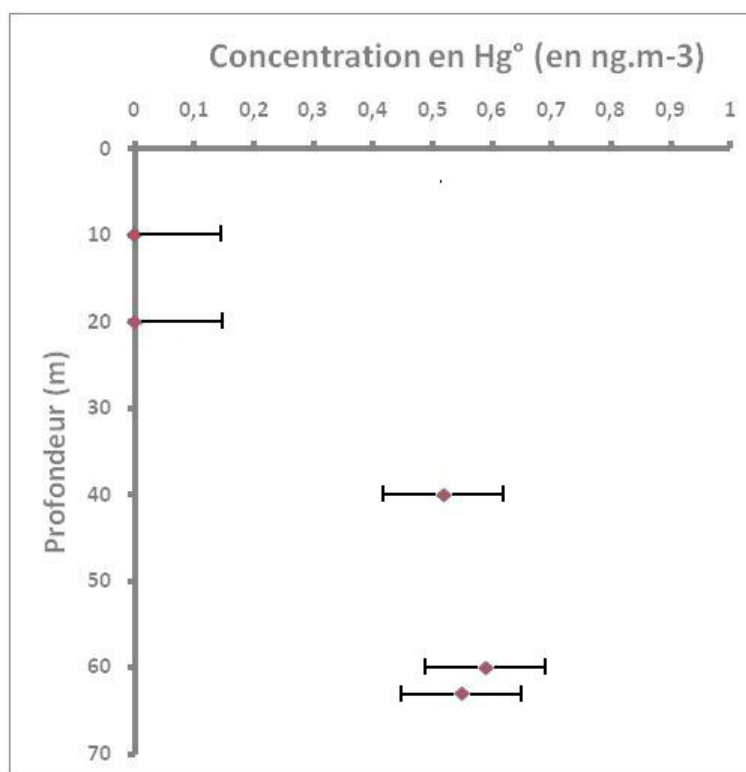


FIGURE 5.1 – Profil de concentration en Hg^0 en fonction de la profondeur dans le névé de Dôme C

Les niveaux en profondeur semblent donc sensiblement du même ordre. Néanmoins, les concentrations en dessous de la limite de détection jusqu'à 20 mètres posent question, de même que les faibles valeurs des concentrations mesurées. La question de la faisabilité de cette expérience demeure, de même que celle de l'impact de la réactivité chimique de surface sur les niveaux obtenus. En particulier, les résultats obtenus à partir de 40 mètres constituent-ils une moyenne annuelle ? Ou une moyenne assortie à un artéfact constant dû à la réactivité de surface ? Dans le paragraphe suivant (5.3), nous allons chercher à caractériser la réponse du névé aux variations saisonnières de surface.

5.3 Interprétation des résultats obtenus

5.3.1 Modélisation de la diffusivité du mercure élémentaire gazeux Hg^0 dans le névé

Dans ce paragraphe, nous allons étudier la réponse du névé de Dôme C aux variations saisonnières de Hg^0 . Ceci doit permettre de déterminer si les concentrations nulles mesurées à 10 mètres et 20 mètres de profondeur

peuvent correspondre à un signal saisonnier estival. [Faïn et al., 2007a] ont étudié la diffusion de différents scénarios avec une variation saisonnière périodique. Ceci a permis de mettre en évidence qu'en dessous d'une quinzaine de mètres, quelle que soit la forme du scénario testé, on retrouve une moyenne annuelle dans l'air du névé.

Un phénomène du même type pourrait se produire dans l'air du névé de Dôme C : les mesures jusqu'à 20 mètres pourraient représenter des niveaux estivaux, très faibles du fait de la forte réactivité dans l'air de la neige mise en évidence au chapitre 4, et les profondeurs inférieures un signal moyenné annuel ou plus.

Pour ce faire, nous avons utilisé le modèle direct de diffusion présenté au paragraphe 2.2.2. Comme nous l'avons vu, ce modèle direct permet de déterminer le profil de concentration en Hg^0 dans le névé à partir d'un scénario atmosphérique donné. Ce modèle a été au préalable paramétré en utilisant les résultats de la campagne FIRETRACC, également conduite à Dôme C, en 1997 (ref). Cette paramétrisation a permis de déterminer les profils de densité, de tortuosité, de porosité fermée et de diffusivité, dont nous avons vu l'importance dans la modélisation au paragraphe 2.2.2.

Une fois ce modèle paramétré, nous pouvons l'utiliser pour déterminer les profils de concentrations correspondant à des scénarios types présentant une périodicité annuelle avec une variabilité saisonnière. Les différents scénarios testés et les profils correspondants sont présentés sur la figure 5.2. Ils ont été établis avec une valeur moyenne annuelle de $0,5 \text{ ng.m}^{-3}$, et des variations autour de cette valeur moyenne.

Les résultats présentés sur la figure 5.2 font apparaître une forte variabilité saisonnière dans les 20 premiers mètres, puis, plus en profondeur, une stabilisation de la concentration autour de $0,5 \text{ ng.m}^{-3}$, dénotant un moyennage dans l'air du névé de la périodicité saisonnière. Ce comportement étant similaire quelle que soit la forme du scénario testé, on peut ainsi interpréter que la zone caractérisant le signal saisonnier correspond environ aux 20 premiers mètres du névé.

Ces résultats ne sont pas en adéquation avec le profil expérimental présenté sur la figure 5.1, puisque les concentrations en Hg^0 mesurées à 20 mètres sont encore en dessous de la limite de détection. La modélisation ne permet donc pas d'affirmer que les mesures à 10 mètres et 20 mètres correspondraient à un signal estival, et les mesures plus en profondeur à un signal moyen annuel lissé.

Plusieurs arguments peuvent être évoqués pour expliquer ces différences. En premier lieu, il convient de noter que la paramétrisation du modèle de

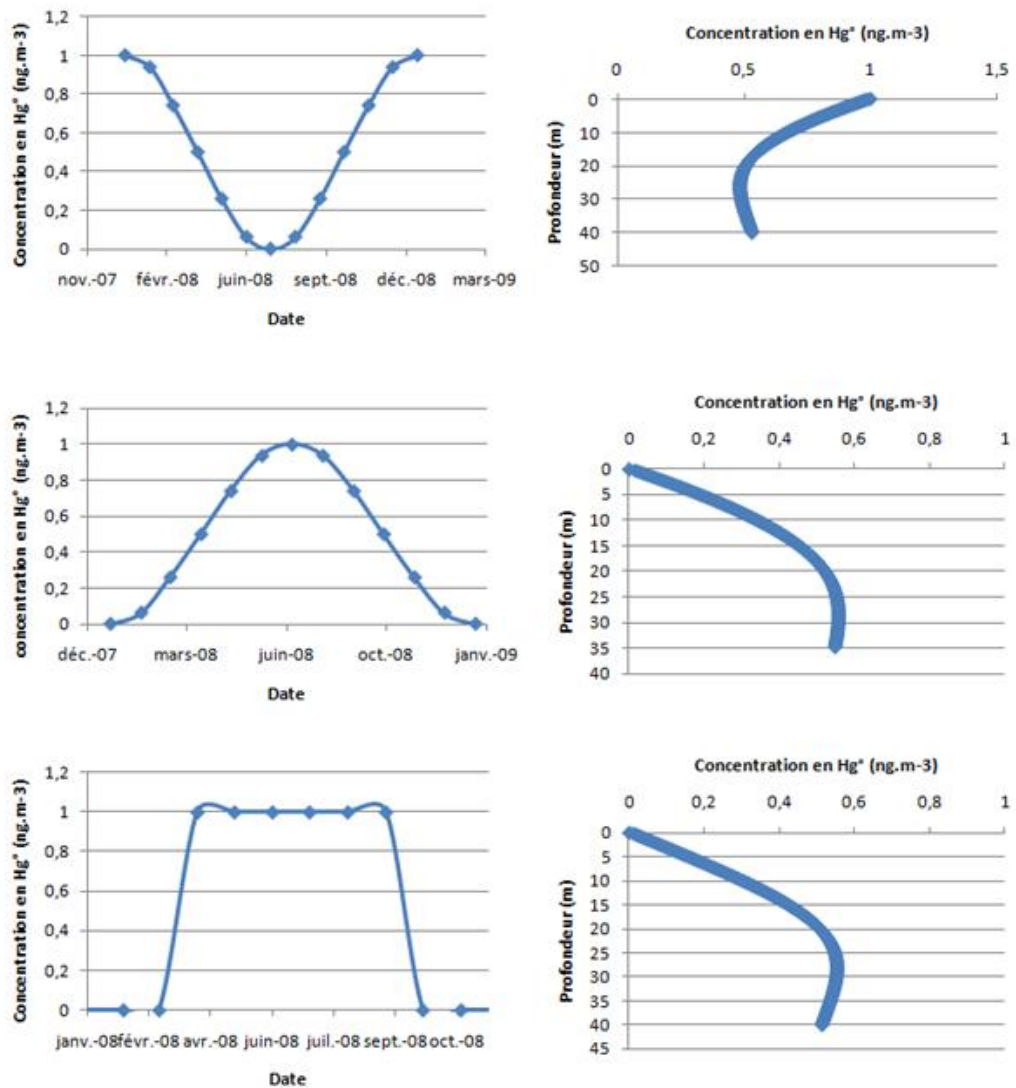


FIGURE 5.2 – A gauche, différents scénarios atmosphériques testés, reproduits de façon périodique annuellement. A droite, profils de concentrations dans le névé correspondants, obtenus pour un pompage d'air en janvier

diffusion a été réalisée avec des données correspondant à un autre forage. La quantification de la diffusion peut être différente entre les deux zones de forage. De plus, les couches de neige de surface en Antarctique sont caractérisées par de fortes hétérogénéités, alternant entre couches très fortement poreuses où la diffusion est rapide, et couches extrêmement compactes, limitant fortement la diffusion. L'hypothèse d'unidimensionnalité du modèle de diffusion peut donc être remise en cause. Les profils reconstruits sur la figure 5.2 doivent donc être considérés avec certaines réserves.

D'autre part, il est également possible que les phénomènes chimiques rapides intervenant en surface se répercutent dans les mesures de profondeur, rendant complexe l'interprétation de la fonction de transfert de Hg^0 dans le névé de Dôme C. En effet, le modèle de diffusion ne prend pas en compte une éventuelle réactivité chimique au sein du névé, et les modélisations présentées ici supposent une réactivité au niveau de l'interface air-neige, puis une diffusion sans perturbation chimique ensuite. Nous avons cependant mis en évidence au chapitre 4 la très forte réactivité de Hg^0 dans l'air de la neige et même dans la basse atmosphère. On peut donc imaginer que les espèces oxydantes et réductrices intervenant dans le cycle chimique du mercure diffusent également plus en profondeur dans le névé et que cette réactivité ne se limite pas à la proximité directe de l'interface avec l'air. La méconnaissance des espèces intervenant dans ce cycle ne permet pas d'aller plus loin dans la compréhension du signal mesuré dans le névé.

5.4 Perspectives futures

Cette étude préliminaire ne permet donc pas de conclure complètement sur la réalisabilité ou non de cette expérience. Du fait des résultats obtenus par les mesures de Hg^0 dans l'air du névé, une caractérisation complète de la fonction de transfert semble nécessaire pour une interprétation quantitative d'un profil de concentrations dans la névé. Le fait de retrouver des concentrations sensiblement du même ordre à partir de 40 mètres laisse à penser qu'on peut avoir un signal moyen annuel, éventuellement assorti d'un biais.

Une étude complète de la réactivité de surface, dans le cadre d'un suivi annuel, couplée à des mesures dans la partie supérieure du névé apparaît nécessaire à cette caractérisation. Il demeurera cependant la question de l'évolution de la fonction de transfert au cours des dernières décades. Il faudrait en effet faire l'hypothèse, forte, que celle-ci n'a pas varié sur la période de temps considérée, pour pouvoir reconstruire un scénario atmosphérique à partir de l'air de ce névé.

Dans la perspective d'étudier l'air occlus dans la glace de profondeur, les mêmes questions se posent quant à la fonction de transfert. Sa détermination apparaît nécessaire pour l'interprétation d'éventuelles mesures de concentrations en Hg^0 dans cette matrice dans le futur.

Conclusion

Le cycle global du mercure, s'il est de mieux en mieux appréhendé, n'est pas encore complètement caractérisé, et de nombreuses inconnues demeurent. En particulier, la réponse de l'environnement aux perturbations anthropiques est encore imprécise. Dans un contexte d'augmentation probable des émissions de mercure vers l'atmosphère au cours des prochaines décennies, cette question revêt une importance particulière et cruciale. L'étude de l'adaptation des réservoirs naturels et des écosystèmes aux perturbations passées peut donner un premier élément de conjecture des évolutions futures.

L'étude in-situ de l'air extrait du névé de NEEM, couplée à des travaux de modélisation des processus de diffusion des gaz dans ce névé, a permis une reconstruction des variations de la composition de l'atmosphère en Hg^0 au cours des soixante dernières années. En dépit d'une chimie active dans les premiers mètres du manteau neigeux, il est apparu que les concentrations obtenues en profondeur sont représentatives d'un signal moyen annuel. Des considérations de circulation atmosphérique ont permis de mettre en lumière une représentativité à l'échelle de l'Arctique du signal reconstruit. Ces niveaux ont ainsi subi une augmentation marquée au cours des années 1950 et 1960, synchrones avec une augmentation des émissions anthropiques de mercure vers l'atmosphère. En revanche, si ces émissions ont ensuite été sensiblement réduites dès 1970 du fait de la prise en considération des problèmes de contamination au mercure par les organismes de santé publique et les pouvoirs politiques, les concentrations en Hg^0 dans l'Arctique n'ont que très faiblement diminué. Ce résultat peut traduire une persistance d'un enrichissement en mercure dans la région malgré une réduction des émissions.

L'évolution supposée des émissions anthropiques de mercure dans l'environnement est gouvernée par l'essor industriel de pays émergents. Il devrait s'ensuire une nouvelle augmentation de ces émissions, principalement d'origine asiatique. Le transport atmosphérique de ces masses d'air vers l'Arctique pourrait impliquer une nouvelle augmentation des concentrations en Hg^0 dans cette région particulièrement sensible à cette pollution. La persistance de cet enrichissement, précédemment évoquée, pourrait induire non seulement des problèmes de contamination accrus dans l'Arctique, mais également leur persistance sur de longues échelles temporelles.

Une autre lacune de notre connaissance actuelle du cycle du mercure tient dans le faible nombre d'études entreprises dans l'hémisphère sud. Les travaux de mesures comme de modélisation font pourtant apparaître un fort gradient inter-hémisphérique des concentrations atmosphériques en Hg^0 . Encore plus que dans l'hémisphère nord, les mesures en continu sont très récentes, et la question de la quantification de l'évolution des concentrations en Hg^0 à l'échelle de cet hémisphère demeure. L'utilisation de l'archive glaciaire et du névé sur le plateau Antarctique pourrait être un outil extrêmement puissant pour étudier ces variations. Cependant, la réactivité du mercure au coeur du continent antarctique est encore méconnue, et a fortiori l'impact de celle-ci sur l'air inclus dans le névé et la glace de profondeur.

Notre étude du cycle du mercure sur le site de Dôme C a ainsi permis de découvrir une réactivité atypique et un comportement atmosphérique inédit de Hg^0 . En effet, nous avons pu observer des déplétions quotidiennes et marquées de mercure dans la couche de mélange aux heures de faible irradiation solaire, traduisant des processus d'oxydation extrêmement rapides. En outre, des niveaux élevés de Hg^0 ont pu être mesurés, sensiblement supérieurs à ceux mesurés sur la côte antarctique et de façon plus générale dans l'hémisphère sud. Ces observations tendent à prouver l'existence d'une chimie active impliquant Hg^0 et des espèces halogénées dans la haute troposphère, puis une advection et des dépôts des formes oxydées produites sur la surface de la neige, confirmés par nos mesures élevées en mercure total dans la neige de surface. Les mesures en Hg^0 dans l'air interstitiel de la neige montrent également des variations importantes et rapides, à l'échelle de la journée, de ces concentrations. Une production de Hg^0 près de la surface impose la présence de photoréduction au niveau de cette interface, et les niveaux en profondeur, inférieurs à la concentration atmosphérique moyenne, indique une destruction de Hg^0 dans l'air interstitiel. Ces phénomènes inattendus et marqués doivent impliquer un rôle fondamental du continent Antarctique dans le cycle global du mercure. Sa quantification est néanmoins délicate du fait de l'absence de suivi annuel de sa réactivité dans cette région. En particulier, la basse troposphère et le manteau neigeux de l'Antarctique sont-ils un puits pour Hg^0 atmosphérique ou une zone de transit rapide vers d'autres compartiments environnementaux ? Les phénomènes vus ici sont-ils des épiphénomènes saisonniers ou au contraire la traduction de mécanismes persistants ?

Outre ces informations primordiales pour la compréhension du cycle global, un suivi annuel permettrait de caractériser l'impact du manteau neigeux sur la fonction de transfert de Hg^0 entre l'interface air-neige et le névé profond. En effet, les résultats préliminaires de l'étude du névé de Dôme C indiquent que la réactivité en surface semble perturber le signal en profondeur, posant la question de la possible utilisation de l'air d'un névé antarctique pour reconstruire les atmosphères passées en Hg^0 , ainsi que la question de sa représentativité spatiale. Notre étude, si elle met en avant une complexité

supérieure à celle de l'exploitation des névés groenlandais, ne permet pas cependant de trancher sur la faisabilité ou non de cette expérience.

Les perspectives de potentiels travaux ouverts par cette étude sont nombreux. L'étude du mercure sur les sites centraux antarctiques, mais également groenlandais, doit être poursuivie. La forte réactivité montrée sur le site de Dôme C, combinée à la potentielle influence de cette réactivité à grande échelle, en font un champ d'étude vaste et primordial dans la compréhension du cycle global du mercure. Des mesures sur le long terme, incluant la caractérisation des réservoirs atmosphériques et neigeux, ainsi qu'une spéciation des différentes espèces mercurielles doit permettre une compréhension beaucoup plus précise et quantitative de cette réactivité. L'impact des phénomènes physiques de turbulence atmosphérique pointés ici impose la combinaison de mesures météorologiques à d'éventuelles mesures chimiques. La question de la faisabilité de l'exploitation de l'air du névé comme archive des atmosphères passées en Hg^0 demeure, et ces suivis annuels seraient un outil précieux pour y répondre.

Par ailleurs, l'étude d'autres névés, sous diverses latitudes, doit permettre une meilleure compréhension de l'impact régional et global de l'évolution des concentrations en Hg^0 atmosphérique dans le passé, et peut se révéler un outil de conjecture précieux pour les perturbations à venir. En particulier, le gradient inter-hémisphérique actuellement mesuré est-il récent et d'origine anthropique ?

La suite logique en serait l'étude de Hg^0 dans l'air piégé dans les carottes de glace. Comme nous l'avons vu au cours de ce manuscrit, ceci requiert le développement de nouveaux outils analytiques plus puissants du fait des faibles quantités d'air disponibles, et notre tentative dans cette optique n'a pu aboutir. Néanmoins, les développements récents de nouvelles technologies LASER ou ICP-MS appliquées à des mesures de mercure peut rendre cette perspective envisageable. Ceci aurait un intérêt double ; en premier lieu, la connaissance d'un signal préanthropique en Hg^0 atmosphérique permettrait une quantification réelle et précise de l'impact humain sur ce réservoir, et permettrait une meilleure caractérisation en termes de stockage et de temps de transit.

D'autre part, des mesures dans la glace profonde rendraient possibles l'étude des variations en Hg^0 atmosphérique sur des échelles de temps de l'ordre de la centaine de milliers d'années, et ainsi d'en déduire un lien entre l'importance relative des différents réservoirs et des considérations climatiques. Dans un contexte de réchauffement climatique global, quelles seront les conséquences sur le cycle du mercure ?

Nouveau champ d'étude en plein essor, les mesures de rapports isoto-

priques du mercure pourraient être un outil supplémentaire d'interprétation de ces évolutions. Les recherches actuelles visent à mettre en relation les diverses sources de mercure avec des signatures isotopiques caractéristiques. Sera-t-il possible d'identifier une évidence isotopique de l'impact anthropique ? Dans cette optique, les enregistrements en air dans les névés polaires revêtiraient une importance encore accrue par des analyses d'abondances isotopiques.

Bibliographie

- [Aballain, 2002] Aballain, O. (2002). *Reconstruction de l'évolution passée du rapport isotopique $^{13}\text{C}/^{12}\text{C}$ du méthane atmosphérique, à partir de l'analyse de l'air extrait du névé polaire*. PhD thesis, Université Joseph Fourier, Grenoble.
- [Albert et al., 2002] Albert, M. R., Grannas, A. M., Bottenheim, J., Shepson, P. B., and E., P. J. F. (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.
- [AMAP, 2002] AMAP (2002). *AMAP Assessment 2002 : Heavy Metals in the Arctic*. Arctic Monitoring and Assessment Programme (AMAP), Oslo, Norway.
- [AMAP, 2009] AMAP (2009). *AMAP Assessment 2009 : Human Health in the Arctic*. Arctic Monitoring and Assessment Programme (AMAP), Oslo, Norway.
- [AMAP, 2010] AMAP, W. e. a. (2010). *Updating Historical Global Inventories of Anthropogenic Mercury Emissions to Air*. AMAP Technical Report No. 3 (2010), Arctic Monitoring and Assessment Programme (AMAP), Oslo, Norway.
- [Amyot et al., 2004] Amyot, M., Southwork, G., Lindberg, S., Hintelmann, H., Lalonde, J. D., Ogrinc, N., Poulain, A. J., and Sandilands, K. A. (2004). Formation and evasion of dissolved gaseous mercury in large enclosures amended with $^{200}\text{HgCl}_2$. *Atmospheric Environment*, 38 (26) :4279–4289, doi :10.1016/j.atmosenv.2004.05.002.
- [Arimoto et al., 2004] Arimoto, R., Schloesslin, C., Davis, D., Hogan, A., Grube, P., Fitzgerald, W., and Lamborg, C. (2004). Lead and mercury in aerosol particles collected over the south pole during iscat-2000. *Atmospheric Environment*, 38 :5485–5491.
- [Ariya et al., 2004] 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., and Steffen, A. (2004). The artic, a sink for mercury. *Tellus*, 56B :397–403.

- [Arnaud, 1997] 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*. PhD thesis, Université Joseph Fourier, Grenoble.
- [Arnaud et al., 2000] Arnaud, L., Barnola, J.-M., and Duval, P. (2000). *Physical modeling of the densification of snow/firn and ice in the upper part of polar ice sheets.*, in *Physics of Ice Core Records*. (Hondoh, T., Ed.), Hokkaido University Press, Sapporo, Japan.
- [Aspmo et al., 2005] 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. (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.
- [Aspmo et al., 2006] Aspmo, K., Temme, C., Berg, T., Ferrari, C. P., Gauchard, P.-A., Faïn, X., and Wibetoe, G. (2006). Mercury in the atmosphere, snow and melt water ponds in the north atlantic ocean during arctic summer. *Environmental Science Technologies*, 40 :4083–4089.
- [Baker et al., 2002] Baker, P. G., Brunke, E. G., Slemr, F., and Crouch, A. M. (2002). Atmospheric mercury measurements at cape point, south africa. *Atmospheric Environment*, 36 (14) :2459–2465.
- [Bargagli et al., 2005] Bargagli, R., Agnorelli, C., Borghini, F., and Monaci, F. (2005). Enhanced deposition and bioaccumulation of mercury in antarctic terrestrial ecosystems facing a coastal polynya. *Environment Science Technology*, 39 :8150–8155.
- [Barnola et al., 1991] Barnola, J.-M., Pimienta, P., Raynaud, D., and Korotkevich, Y. S. (1991). Co₂-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.
- [Bartels-Rausch et al., 2002] Bartels-Rausch, T., Jöri, M., and Ammann, M. (2002). Adsorption of mercury on crystalline ice. *Laboratory for radiochemistry and environmental chemistry, Annual Report 2002. Paul Scherrer Institut*.
- [Berg et al., 2003] Berg, T., Sekkeseter, S., Steinnes, E., Valdal, A.-K., and 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 and Rodhe, 2001] Bergan, T. and Rodhe, H. (2001). Oxidation of elemental mercury in the atmosphere ; constraints imposed by global scale modelling. *Journal of Atmospheric Chemistry*, 40 (2) :191–212.

- [Biester et al., 2007] Biester, H., Bindler, R., Martinez-Cortizas, A., and Engstrom, D. R. (2007). Modeling the past atmospheric deposition of mercury using natural archives. *Environmental Science and Technology*, 41 (15) :4851–4860.
- [Bindler, 2003] 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 et al., 2001] Bindler, R., Renberg, I., Appleby, P. G., Anderson, N. J., and 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 et al., 2003] Bory, A. J. M., Biscaye, P. E., and Grousset, F. E. (2003). Two distinct seasonal asian source regions for mineral dust deposited in greenland (northgrip). *Geophysical Research Letters*, 30 (4) :1167.
- [Bottenheim et al., 1986] Bottenheim, J., Gallant, A. C., and Brice, K. A. (1986). Measurements of noy species and o_3 at $82^{\circ}n$ latitude. *Geophysical Research Letters*, 13 :113–116.
- [Boutron et al., 1998] Boutron, C. F., Vandal, G. M., Fitzgerald, W. F., and Ferrari, C. P. (1998). A forty-year record of mercury in central greenland snow. *Geophysical Research Letters*, 25 (17) :3315–3318.
- [Brooks et al., 2008a] Brooks, S., Arimoto, R., Lindberg, S., and Southwork, G. (2008a). Antarctic polar plateau snow surface conversion of deposited oxidized mercury to gaseous elemental mercury with fractional long-term burial. *Atmospheric Environment*, 42 :2877–2884.
- [Brooks et al., 2008b] Brooks, S., Lindberg, S., Southwork, G., and Arimoto, R. (2008b). Springtime atmospheric mercury speciation in the mcmurdo, antarctica coastal region. *Atmospheric Environment*, 42 :2885–2893.
- [Brun et al., 1992] Brun, E., David, P., Sudul, M., and Brunot, G. (1992). A numerical model to simulate snow cover stratigraphy for operational avalanche forecasting. *Journal of Glaciology*, 38 (128) :13–22.
- [Brunke et al., 2001] Brunke, E. G., Labuschagne, C., and 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.
- [Bräunlich et al., 2001] Bräunlich, M., Aballain, O., Marik, T., Jöckel, P., Brenninkmeijer, C., Chappellaz, J., Barnola, J., Mulvaney, R., and Sturges, W. (2001). Changes in the global atmospheric methane budget over the last decades inferred from ^{13}c and d isotopic analysis of antarctic firn air. *Journal of Geophysical Research*, 106 (D17) :20465–20481.

- [Camargo, 2002] 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.
- [Castro et al., 2009] Castro, L., Dommergue, A., Ferrari, C., and Maron, L. (2009). A dft study of the reactions of o_3 with hg^0 or br. *Atmospheric Environment*, 43 :5708–5711.
- [Chappellaz et al., 1990] Chappellaz, J., Barnola, J.-M., Raynaud, D., Korotkevich, Y., and Lorius, C. (1990). Ice core record of atmospheric methane over the past 160 000 years. *Nature*, 345 :127–131.
- [Christensen et al., 2004] Christensen, J. H., Brandt, J., Frohn, L. M., and Skow, H. (2004). Modelling of mercury in the arctic with the danish eulerian hemispheric model. *Atmospheric Chemistry and Physics*, 4 :2251–2257.
- [Cole and Steffen, 2010] Cole, A. S. and Steffen, A. (2010). Trends in long-term gaseous mercury observations in the arctic and effects of temperature and other atmospheric conditions. *Atmospheric Chemistry and Physics Discussions*, 10 :4661–4672.
- [Crawford et al., 2001] Crawford, J., Davis, D., Chen, G., Buhr, M., Oltmans, S., Weller, R., Mauldin, L., Eisele, F., Shetter, R., Lefer, B., Arimoto, R., and Hogan, A. (2001). Evidence for photochemical production of ozone at the south pole surface. *Geophysical Research Letters*, 28 (19) :3641–3644.
- [Davis et al., 2008] Davis, D. D., Seelig, J., Huey, G., Crawford, J., Chen, G., Wang, Y., Buhr, M., Helmig, D., Neff, W., Blake, D., Arimoto, R., and Eisele, F. (2008). A reassessment of antarctic plateau reactive nitrogen based on antei 2003 airborne and ground based measurements. *Atmospheric Environment*, 42 :2831–2848.
- [Davis et al., 1994] Davis, L. E., Kornfeld, M., Mooney, H. S., Fiedler, K. J., Haaland, K. Y., Orrison, W. W., Cernichiari, E., and Clarkson, T. W. (1994). Methylmercury poisoning : long-term clinical, radiological, toxicological, and pathological studies of an affected family. *Annals of Neurology*, 35 :680–688.
- [Dietz et al., 2009] Dietz, R., Outridge, P. M., and Hobson, K. A. (2009). Anthropogenic contributions to mercury levels in present-day arctic animals Ū a review. *The Science of The Total Environment*, 407 :6120–6131.
- [Dietz et al., 2000] Dietz, R., Riget, F., and 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 et al., 2007] Dominé, F., Albert, M. R., Huthwelker, T., Jacobi, H.-W., Kokhanovsky, A. A., Lehning, M., Picard, G., and Simpson, W. R. (2007). Snow physics as relevant to snow photochemistry. *Atmospheric Chemistry and Physics Discussions*, 7 :5941–6036.
- [Dominé and Shepson, 2002] Dominé, F. and Shepson, P. B. (2002). Air-snow interactions and atmospheric chemistry. *Science*, 297 :1506–1510.
- [Dommergue et al., 2007] Dommergue, A., Balhmann, E., Ebinghaus, R., Ferrari, C., and Boutron, C. (2007). Laboratory simulation of hg⁰ emissions from a snowpack. *Analytical and Bioanalytical Chemistry*, 388 :319–327.
- [Dommergue et al., 2002] Dommergue, A., Ferrari, C., Planchon, F., and Boutron, C. (2002). Influence of anthropogenic sources on total gaseous mercury variability in grenoble suburban air (france). *The Science of The Total Environment*, 297 :203–213.
- [Dommergue et al., 2003a] Dommergue, A., Ferrari, C. P., and F., B. C. (2003a). First investigation of an original device dedicated to the determination of gaseous mercury in interstitial air in snow. *Analytical and Bioanalytical Chemistry*, 375 :106–111, doi 10.1007/s00216-002-1643-x.
- [Dommergue et al., 2003b] Dommergue, A., Ferrari, C. P., Poissant, L., Gauthard, P.-A., and Boutron, C. F. (2003b). Diurnal cycles of gaseous mercury within the snowpack at kuujjuarapik/whapmagoostui, québec, canada. *Environmental Science and Technology*, 37 (15) :3289–3297.
- [Dommergue et al., 2010a] Dommergue, A., Larose, C., Faïn, X., Clarisse, O., Foucher, D., Hintelmann, H., Schneider, D., and Ferrari, C. (2010a). Deposition of mercury species in the ny-alesund area (79⁰n) and their transfer during snowmelt. *Environmental Science and Technology*, 44 :901–907.
- [Dommergue et al., 2010b] Dommergue, A., Sprovieri, F., Pirrone, N., Ebinghaus, R., Brooks, S., Courteaud, J., and Ferrari, C. P. (2010b). Overview of mercury measurements in the antarctic troposphere. *Atmospheric Chemistry and Physics*, 10 :3309–3319.
- [Döppenschmidt and Butt, 2000] Döppenschmidt, A. and Butt, H.-J. (2000). Measuring the thickness of the liquid-like layer on ice surfaces with atomic force microscopy. *Langmuir*, 16 :6709–6714.
- [Durnford et al., 2010] Durnford, D., Dastoor, A., Figueras-Nieto, D., and Ryjkov, A. (2010). Long range transport of mercury to the arctic and across canada. *Atmospheric Chemistry and Physics Discussions*, 10 :4673–4717.

- [Ebinghaus et al., 1999] 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. (1999). International field intercomparison measurements of atmospheric mercury species at mace head, ireland. *Atmospheric Environment*, 33(18) :3063–3073.
- [Ebinghaus et al., 2002a] Ebinghaus, R., Kock, H., Temme, C., Einax, J., Löwe, A., Richter, A., Burrows, J., and Schroeder, W. (2002a). Antarctic springtime depletion of atmospheric mercury. *Environmental Science and Technology*, 36 (6) :1238–1244.
- [Ebinghaus et al., 2002b] Ebinghaus, R., Kock, H. H., Coggins, A. M., Spain, T. G., Jennings, S. G., and Temme, C. (2002b). Long-term measurements of atmospheric mercury at mace head, irish west coast, between 1995 and 2001. *Atmospheric Environment*, 36 :5267–5276.
- [Eisele et al., 2008] Eisele, F., Davis, D. D., Helmig, D., Oltmans, S. J., Neff, W., Huey, G., Tanner, D., Chen, G., Crawford, J., Arimoto, R., Buhr, M., Mauldin, L., Hutterli, M., Dibb, J., Blake, D., Brooks, S. B., Johnson, B., Roberts, J. M., Wang, Y., Tan, D., and Flocke, F. (2008). Antarctic tropospheric chemistry investigation (antci) 2003 overview. *Atmospheric Environment*, 42 :2749–2761.
- [Engstrom and Swain, 1997] Engstrom, D. R. and Swain, E. B. (1997). Recent declines in atmospheric mercury deposition in the upper midwest. *Environmental Science and Technology*, 31 :960–967.
- [EPA, 1997] EPA, U. (1997). Mercury study report to congress. *Office of Air Quality Planning and Standards, Office of Research and Development, US Government Printing Office, Washington, DC.*
- [Fabre et al., 2000] Fabre, A., Barnola, J.-M., Arnaud, L., and 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, 2007] Faïn, X. (2007). *Soixante années d'évolution des concentrations atmosphériques en mercure élémentaire gazeux reconstruites grâce aux archives glaciaires du Groenland.* PhD thesis, Université Joseph Fourier, Grenoble.
- [Faïn et al., 2007a] Faïn, X., Ferrari, C. P., Dommergue, A., Albert, M., Battale, M., Arnaud, L., Barnola, J., Cairns, W., Barbante, C., and Boutron, C. (2007a). Mercury in the snow and firn at summit station, central greenland, and implications for the study of past atmospheric mercury levels. *Atmospheric Chemistry and Physics*, 7 :18221–18268.

- [Faïn et al., 2009] Faïn, X., Ferrari, C. P., Dommergue, A., Albert, M. R., Battle, M., Severinghaus, J., Arnaud, L., Barnola, J.-M., Cairns, W., Barbante, C., and Boutron, C. (2009). Polar firn air reveals large-scale impact of anthropogenic mercury emissions during the 1970s. *Proc. Natl. Acad. Sci. U.S.A.*, 106 :16114–16119, doi :10.1073/pnas.0905117106, 2009.
- [Faïn et al., 2007b] 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. (2007b). Diurnal production of gaseous mercury in the alpine snowpack before snowmelt. *Journal of Geophysical Research*, 112 :10.1029/2007JD008520.
- [Ferrara, 1999] Ferrara, R. (1999). Mercury mines in europe : assessment of emissions and environmental contamination. dans mercury contaminated sites (r. ebinghaus, r.r. turner, l.d. lacerda, o. vasiliev, et w. salomons, eds.). *Springer, Berlin*, pages 51–72.
- [Ferrari et al., 2005] Ferrari, C., Gauchard, P. A., Aspino, 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., and 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 et al., 2004a] Ferrari, C. P., Dommergue, A., and Boutron, C. F. (2004a). Profiles of mercury in the snow pack at station nord, greenland shortly after polar sunrise. *Geophysical Research Letters*, 31.
- [Ferrari et al., 2004b] Ferrari, C. P., Dommergue, A., Skov, H., Goodsite, M., and 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 and Mason, 1996] Fitzgerald, C. and 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 et al., 2005] Fitzgerald, W., Engstrom, D. R., Lamborg, C. H., Tseng, C.-M., Balcom, P. H., and 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.
- [Fitzgerald et al., 2007] Fitzgerald, W., Lamborg, C., and Hammerschmidt, C. (2007). Marine biogeochemical cycling of mercury. *Chemical Reviews*, 107 :641–662.

- [Foster et al., 2001] Foster, K., Plastridge, R., Bottenheim, J., Shepson, P., Finlayson-Pitts, B., and Spicer, C. (2001). The role of br2 and brcl in surface ozone destruction at polar sunrise. *Science*, 291 :471–474.
- [Friedli et al., 2003] Friedli, H. R., Radke, L. F., Prescott, R., Hobbs, P. V., and 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.
- [Gallée, 1995] Gallée, H. (1995). Simulation of the mesocyclonic activity in the ross sea, antarctica. *Monthly Weather Review*, 123 :2051–2069.
- [Gallée and Gorodetskaya, 2008] Gallée, H. and Gorodetskaya, I. V. (2008). Validation of a limited area model over dome c, antarctic plateau, during winter. *Climate Dynamics*, 34 (1) :61–72, doi :10.1007/s00382-008-0499-y.
- [Gallée et al., 2001] Gallée, H., Guyomarcšh, G., and Brun, E. (2001). Impact of the snow drift on the antarctic ice sheet surface mass balance : possible sensitivity to snow-surface properties. *Boundary Layer Meteorology*, 99 :1–19.
- [Gallée et al., 2005] Gallée, H., Peyaud, V., and Goodwin, I. (2005). Temporal and spatial variability of the antarctic ice sheet surface mass balance assessed from a comparison between snow stakes measurements and regional climate modeling. *Annals of glaciology*, 41 :17–22.
- [Gallée and Schayes, 1994] Gallée, H. and Schayes, G. (1994). Development of a three-dimensional meso- gamma primitive equations model. katabatic winds simulation in the area of terra nova bay, antarctica. *Monthly Weather Review*, 122 :671–685.
- [Garratt, 1992] Garratt, J. (1992). *The atmospheric boundary layer*. Cambridge University Press.
- [Gauchard, 2005] Gauchard, P. A. (2005). *Etude d'un processus singulier d'oxydation du mercure atmosphérique en zone polaire : les 'Atmospheric Mercury Depletion Events'*. PhD thesis, Université Joseph Fourier, Grenoble.
- [Genthon et al., 2010] Genthon, C., Town, M., Six, D., Favier, V., Argentini, S., and Pellegrini, A. (2010). Meteorological atmospheric boundary layer measurements and ecmwf analyses during summer at dome c, antarctica. *Journal of Geophysical Research*, 115 :D05104.
- [Godbold, 1988] 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.

- [Goujon et al., 2003] Goujon, C., Barnola, J.-M., and 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 et al., 2007] 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., and Zhu, T. (2007). An overview of snow photochemistry : evidence, mechanisms and impacts. *Atmospheric Chemistry and Physics Discussions*, 7 :4165–4283.
- [Grigal, 2002] Grigal, D. F. (2002). Mercury sequestration in forests and peatlands : A review. *Journal of Environmental Quality*, 32 :393–405.
- [Gustin et al., 2003] Gustin, M. S., Biester, H., and Kim, C. S. (2003). Investigation of the light-enhanced emission of mercury from naturally enriched substrates. *Atmospheric Environment*, 36 :3241–3254.
- [Gustin et al., 2006] Gustin, M. S., Marsik, F., and Obrist, D. (2006). Air-surface exchange of mercury in terrestrial ecosystems. In *Abstracts of the 8th International Conference on Mercury as a Global Pollutant, Madison USA*.
- [Hall, 1995] Hall, B. (1995). The gas oxidation of elemental mercury by ozone. *Water Air and Soil Pollution*, 80 :301–315.
- [Hansen and Danscher, 1997] Hansen, J. C. and Danscher, G. (1997). Organic mercury : an environmental threat to the health of dietary-exposed societies ? *Environmental Health*, 12 :107–116.
- [Helmig et al., 2007] Helmig, D., Bocquet, F., Cohen, L., and Oltmans, S. J. (2007). Ozone uptake to the polar snowpack at summit, greenland. *Atmospheric Environment*, 41 (24) :5061–5076.
- [Herron and Langway, 1980] Herron, M. and Langway, C. C. (1980). A comparison of ice fabrics and textures at camp century greenland and byrd station, antarctica. *Annals of Glaciology*, 3 :118–124.
- [Hönninger and U., 2002] Hönninger, G. and U., P. (2002). Observations of bro and its vertical distribution during surface ozone depletion event at alert. *Atmospheric Environment*, 36 :2481–2489.

- [Holmes et al., 2010] Holmes, C. D., Jacob, D. J., Corbitt, E. S., Mao, J., Yang, X., Talbot, R., and Slemr, F. (2010). Global atmospheric model for mercury including oxidation by bromine atoms. *Atmospheric Chemistry and Physics Discussions*, 10 :19845–19900.
- [Holmes et al., 2009] Holmes, C. D., Jacob, D. J., Mason, R. P., and Jaffe, D. A. (2009). Sources and deposition of reactive gaseous mercury in the marine atmosphere. *Atmosph eric Environment*, 43 :2278–2285.
- [Holmes et al., 2006] Holmes, C. D., Jacob, D. J., and Yang, X. (2006). Global lifetime of elemental mercury against oxidation by atomic bromine in the free troposphere. *Geophysical Research Letters*, 33 :L20808, doi :10.1029/2006GL027176.
- [Hudson et al., 1995] Hudson, R. J. M., Gherini, S. A., Fitzgerald, W. F., and Porcella, D. B. (1995). Anthropogenic influences on the global mercury cycle : a model-based analysis. *Water Air and Soil Pollution*, 80 :265–272.
- [Hughes, 1957] 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 and Meili, 2003] Hylander, L. and 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.
- [Ilyin et al., 2003] Ilyin, I., Travnikov, O., Aas, W., and Uggerud, H. (2/2003). Heavy metals : transboundary pollution of the environment. *EMEP/MSCE Status Report*, pages Moscow, Russia.
- [Jaffe et al., 2005] Jaffe, D., Prestbo, E., Swartzendruber, P., Weiss-Penzias, P., Kato, S., Takami, A., Hatakeyama, S., and Kajii, Y. (2005). Export of atmospheric mercury from asia. *Atmospheric Environment*, 39 :3029–3038, doi :10.1016/j.atmosenv.2005.01.030.
- [James, 1989] James, I. N. (1989). The antarctic drainage flow : implications for hemispheric flow on the southern hemisphere. *Antarctic Science*, 1 (3) :279–290.
- [Jitaru et al., 2009] Jitaru, P., Gabrielli, P., Marteel, A., Plane, J. M. C., Planchon, F. A. M., Gauchard, P.-A., Ferrari, C. P., Boutron, C. F., Adams, F. C., Hong, S., Cescon, P., and Barbante, C. (2009). Atmospheric depletion of mercury over antarctica during glacial periods. *Nature Geoscience*, 2 :505–508.
- [Jones et al., 2006] Jones, A. E., Anderson, P. S., Wolff, E. W., Turner, J., Rankin, A. M., and Colwell, S. R. (2006). A role for newly forming sea ice in springtime polar tropospheric ozone loss ? observational evidence from

- halley station, antarctica. *Journal of Geophysical Research*, 111 :D08306, doi :10.1029/2005JD006566.
- [Jungwirth and Tobias, 2001] Jungwirth, P. and 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.
- [Kaleschke et al., 2004] Kaleschke, L., Richter, A., Burrows, J., Afe, O., Heygster, G., Notholt, J., Rankin, A. M., Roscoe, H. K., Hollwedel, J., Wagner, T., and Jacobi, H. W. (2004). Frost flowers on sea ice as a source of sea salt and their influence on tropospheric halogen chemistry. *Geophysical Research Letters*, 31 :L16114, doi :10.1029/2004GL020655.
- [Keeling and Whorf, 2000] Keeling, C. D. and Whorf, T. P. (2000). Atmospheric CO_2 records from sites in the sio air sampling network. *Trends : A Compendium of data on Global Change*, Carbon Dioxide Inf. Anal. Cent., Oak Ridge Nat. Lab., U.S. Dep. of Energy, Oak Ridge, Tenn.
- [Kessler, 1969] Kessler, E. (1969). On the distribution and continuity of water substance in atmospheric circulation. *Meteorological Monographs*, 32 :84.
- [Khal et al., 1997] Khal, J. D., Martinez, D. A., Kuhns, H., Davidson, C. I., Jaffrezo, J.-L., and 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.
- [King and Simpson, 2001] King, M. D. and Simpson, W. R. (2001). Extinction of uv radiation in arctic snow at alert, canada (82⁰n). *Journal of Geophysical Research*, 106 (D12) :12499–12507.
- [Lalonde et al., 2003] Lalonde, J. D., Amyot, M., Doyon, M.-R., and 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 et al., 2002] Lalonde, J. D., Poulain, A. J., and 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 et al., 2002a] Lamborg, C. H., Fitzgerald, W., Damman, A. W., Benoit, J. M., Balcom, P. H., and 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 et al., 2002b] Lamborg, C. H., Fitzgerald, W. F., O'Shannon, J., and Torgersen, T. (2002b). A non-steady-state compartmental model of global-scale mercury biogeochemistry with interhemispheric atmospheric gradients. *Geochim. Cosmochim. Acta*, 66 :1105–1118.
- [Larsen et al., 2002] Larsen, E. H., Andersen, N. L., Møller, A., Petersen, A., Mortensen, G. K., and Petersen, J. (2002). Monitoring the content and intake of trace elements from food in denmark. *Food Additives and Contaminants*, 19 :33–46.
- [Laurier et al., 2003] Laurier, F., Mason, R. P., Whalin, L., and 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.
- [Legagneux et al., 2002] Legagneux, L., Cabanes, A., and 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.
- [Legrand et al., 2009] Legrand, M., Preunkert, S., Jourdain, B., Gallée, H., Goutail, F., Weller, R., and Savarino, J. (2009). Year-round record of surface ozone at coastal (dumont d'Surville) and inland (concordia) sites in east antarctica. *Journal of Geophysical Research*, 114 :D20306, doi :10.1029/2008JD011667.
- [Levkov et al., 1992] Levkov, L., Rockel, B., Kapitza, H., and Raschke, E. (1992). 3d mesoscale numerical studies of cirrus and stratus clouds by their time and space evolution. *Beitraege zur Physik der Atmosphaere*, 65 :35–57.
- [Lin et al., 1983] Lin, Y. L., Farley, R. D., and Orville, H. D. (1983). Bulk parameterization of the snow field in a cloud mode. *Journal of Applied Meteorology*, 22 :1065–1092.
- [Lindberg et al., 2007] Lindberg, S., Bullock, O. R., Ebinghaus, R., Feng, X., Fitzgerald, W., Pirrone, N., Prestbo, E., and Seigneur, C. (2007). A synthesis of progress and uncertainties in attributing the sources of mercury in deposition. *Ambio*, 36 (1) :19–32.
- [Lindberg et al., 2003] Lindberg, S., Southwork, G., Peterson, M. C., Hintelmann, H., Graydon, J., St Louis, V., Amyot, M., and Krabbenhoft, D. P. (2003). Quantifying reemission of mercury from terrestrial and aquatic systems using stable isotopes : results from the experimental lakes area metaallicus study. *EOS Trans. AGU*, 84 (46) :Fall Meeting Abstract, B31E-0364.

- [Lindberg et al., 2001] Lindberg, S. E., Brooks, S., Lin, C.-J., Scott, K., Meyers, T., Chambers, L., Landis, M., and Stevens, R. (2001). Formation of reactive gaseous mercury in the arctic : Evidence of oxidation of hg^0 to gas-phase hg-ii compounds after arctic sunrise. *Water Air and Soil Pollution*, 1 (5-6) :295–302.
- [Lindberg et al., 2002] Lindberg, S. E., Brooks, S., Lin, C.-J., Scott, K. J., Landis, M. S., Stevens, R. K., Goodsite, M., and Richter, A. (2002). Dynamic oxidation of gaseous mercury in the arctic troposphere at polar sunrise. *Environmental Science and Technology*, 36 (6) :1245–1256.
- [Lindberg and Stratton, 1998] Lindberg, S. E. and 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 et al., 1991] Lindqvist, O., Johansson, K., Aastrup, M., Anderson, A., Bringmark, L., Hovsenius, G., Hakanson, L., Iverfeld, A., Meili, M., and 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.
- [Lockhart and Evans, 2000] Lockhart, L. and 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 :181–190. S. Kalhok (ed.), Department of Indian and Northern Affairs, Canada.
- [Loulergue et al., 2008] Loulergue, L., Schilt, A., Spahni, R., Masson-Delmotte, V., Blunier, T., Lemieux, B., Barnola, J.-M., Raynaud, D., Stocker, T. F., and Chappellaz, J. (2008). Orbital and millennial-scale features of atmospheric ch_4 over the past 800,000 years. *Nature*, 453 :383–386, doi :10.1038/nature06950.
- [Lu et al., 2001] 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. (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 et al., 2005] Mann, J. L., Long, S. E., Shuman, C. A., and 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.
- [Maron et al., 2008] Maron, L., Dommergue, A., Ferrari, C. P., Delacour-Larose, M., and Faïn, X. (2008). How elementary mercury react in presence

- of halogen radicals and/or halogen anions : A dft investigation. *Chemistry - European Journal*, 14 :8322–8329.
- [Mason et al., 1995] Mason, R. P., Rolffhus, K. R., and 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 and Sheu, 2002] Mason, R. P. and Sheu, G.-R. (2002). Role of the ocean in the global mercury cycle. *Global Biogeochemical cycles*, 16 (4) :1093.
- [Matty and Long, 1995] Matty, J. and Long, D. (1995). Early diagenesis of mercury in large lakes. *Journal of Great Lakes Research*, 21 :574–587.
- [Menke, 1989] Menke, W. (1989). *Geophysical data analysis : discrete inverse theory. Revised edition*. New York, Academic Press.
- [Meyers et al., 1992] Meyers, M. P., DeMott, P. J., and Cotton, W. R. (1992). New primary ice-nucleation parameterizations in an explicit cloud model. *Journal of Applied Meteorology*, 31 :708–721.
- [Morcrette, 2002] Morcrette, J. (2002). Assessment of the ecmwf model cloudiness and surface radiation fields at the arm sgp site. *Monthly Weather Review*, 130 :257–277.
- [Morel et al., 1998] Morel, F. M. M., Kraepiel, A. M. L., and Amyot, M. (1998). The chemical cycle and bioaccumulation of mercury. *Annual Review of Ecology and Systematics*, 29 :543–566.
- [Munthe et al., 2001] Munthe, J., Kindbom, K., Kruger, O., Petersen, G., Pacyna, J., and 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 et al., 2006] Murphy, D. M., Hudson, P. K., Thomson, D. S., Sheridan, P. J., and Wilson, J. C. (2006). Observations of mercury-containing aerosols. *Environmental Science and Technology*, 40 (10) :3163–3167, doi :10.1021/es052385x.
- [Nriagu and Becker, 2003] Nriagu, J. O. and Becker, C. (2003). Volcanic emissions of mercury to the atmosphere : global and regional inventories. *Science of the Total Environment*, 304 (1-3) :3–12.
- [Obrist, 2007] Obrist, D. (2007). Atmospheric mercury pollution due to losses of terrestrial carbon pools? *Biogeochemistry*, pages doi 10.1007/s10533-007-9108-0.

- [Oltmans and Komhyr, 1986] Oltmans, S. J. and 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.
- [on Climate Change), 2007] on Climate Change), I. I. P. (2007). *Fourth Assessment Report of the Intergovernmental Panel on Climate Change*. Cambridge University Press.
- [Pacyna et al., 2006] Pacyna, E. G., Pacyna, J. M., Steenhuisen, F., and Wilson, S. (2006). Global anthropogenic mercury emission inventory for 2000. *Atmospheric Environment*, 40 :4048–4063.
- [Pacyna and Pacyna, 1996] Pacyna, J. and 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, 2002] 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.
- [Pal and Ariya, 2004] Pal, B. and Ariya, P. A. (2004). Gas-phase ho center dot-initiated reactions of elemental mercury : kinetics, product studies, and atmospheric implications. *Environmental Science and Technology*, 38 (21) :5555–5566.
- [Pehkonen and Lin, 1998] Pehkonen, S. O. and Lin, C.-J. (1998). Aqueous photochemistry of divalent mercury with organic acids. *Journal of the Air and Waste Management Association*, 48 :144–150.
- [Pielke et al., 2004] Pielke, R. A., Liston, G. E., Chapman, W. L., and Robinson, D. A. (2004). Actual and insolation-weighted northern hemisphere snow cover and sea ice between. *Climate Dynamics*, 22 :591–595.
- [Pirrone et al., 1998] Pirrone, N., Allegrini, I., Keeler, G. J., Nriagu, J. O., Rossman, R., and 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.
- [Poissant, 1997] Poissant, L. (1997). Field observation of total gaseous mercury behaviour : interactions with ozone concentrations and water vapour mixing ratio at a rural site. *Water Air and Soil Pollution*, 97 :341–353.
- [Poissant et al., 2002] Poissant, L., Dommergue, A., and Ferrari, C. (2002). *Mercury as a global pollutant*. In *From the Impact of Human Activities on our Climate and Environment to the Mysteries of Titan*. ERCA - Volume 5, ed. Boutron, C.F., EDP Sciences, Journal de Physique IV 12, pp. 143-160.

- [Poissant et al., 2004] Poissant, L., Pilote, M., Xu, X., Zhang, H., and 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 et al., 2004] Poulain, A. J., Lalonde, J. D., Amyot, M., Shead, J. A., Raofie, F., and Ariya, P. A. (2004). Redox transformations of mercury in an arctic snowpack at springtime. *Atmospheric Environment*, 38 :6763–6774.
- [Pyle and Mather, 2003] Pyle, D. M. and Mather, T. A. (2003). The importance of volcanic emissions for the global atmospheric mercury cycle. *Atmospheric Environment*, 37 :5115–5124.
- [Raynaud and Lebel, 1979] Raynaud, D. and Lebel, B. (1979). Total gas content and surface elevation of polar ice sheets. *Nature*, 281 :289–291.
- [Richter et al., 1998] Richter, A., Wittrock, F., Eisinger, M., and Burrows, J. P. (1998). Gome observations of tropospheric bro in northern hemispheric spring and summer 1997. *Geophysical Research Letters*, 25 :2683–2686.
- [Rommelaere, 1997] Rommelaere, V. (1997). *Trois problèmes inverses en glaciologie*. PhD thesis, Université Joseph Fourier, Grenoble.
- [Rommelaere et al., 1997] Rommelaere, V., Arnaud, L., and 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 et al., 2002] Roos-Barraclough, F., Martinez-Cortizas, A., Garcia-Rodeja, E., and 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.
- [Ryaboshapko et al., 1998] Ryaboshapko, A., Ilyin, I., Gusev, A., and Afinogenova, O. (1998). Mercury in the atmosphere of europe : concentrations, deposition patterns, transboundary fluxes. *EMEP/MSC-E Report 7/98, Moscou*.
- [Sandborgh-Englund et al., 1998] Sandborgh-Englund, G., Elinder, C. G., Johanson, G., Lind, B. I. S., and 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, 2003] Schroeder, W. (2003). Summary report : first international arctic atmospheric mercury research workshop. *Atmospheric Environment*, 37 :2551–2556.

- [Schroeder et al., 1998] Schroeder, W. H., Anlauf, K. G., Barrie, L. A., Lu, J. Y., Steffen, A., Schneeberger, D. R., and Berg, T. (1998). Arctic spring-time depletion of mercury. *Nature*, 394 :331–332.
- [Schroeder et al., 1995] Schroeder, W. H., G., K., Kock, H., Roussel, P., Schneeberger, D., and F., S. (1995). International field intercomparison of atmospheric mercury measurement methods. *Water, air and soil pollution*, 80 :611–620.
- [Schuster et al., 2002] 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. (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 et al., 1993] Schwander, J., Barnola, J.-M., Andrie, C., Leuenberger, M., Ludin, A., Raynaud, D., and 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 et al., 1988] Schwander, J., Stauffer, B., and Sigg, A. (1988). Air mixing in firn and the age of the air at pore close-off. *Annals of Glaciology*, 10 :141–145.
- [Schwerdtfeger, 1984] Schwerdtfeger, W. (1984). *Weather and Climate of the Antarctic*. Elsevier Science Publishers B.V.
- [Seigneur et al., 2001] Seigneur, C., Karamchandani, P., Lohman, K., Vijayaraghavan, K., and Shia, R. L. (2001). Multiscale modeling of the atmospheric fate and transport of mercury. *Journal of Geophysical Research*, 106 (D21) :27795–27809.
- [Selin et al., 2007] Selin, N. E., Jacob, D. J., Park, R. J., Yantosca, R. M., Strode, S. A., Jaegle, L., and Jaffe, D. (2007). Chemical cycling and deposition of atmospheric mercury : Global constraints from observations. *Journal of Geophysical Research*, 112 (D2) :D02308.
- [Siegenthaler et al., 2005] Siegenthaler, U., Stocker, T. F., Eric Monnin, E., Lüthi, D., Schwander, J., Stauffer, B., Raynaud, D., Barnola, J. M., Fischer, H., Masson-Delmotte, V., and Jouzel, J. (2005). Stable carbon cycle–climate relationship during the late pleistocene. *Science*, 310 :1313–1317.
- [Sigler et al., 2003] Sigler, J. M., Lee, X., and 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 et al., 2004] Skov, H., Christensen, J., Goodsite, M., Heidam, N. Z., Jensen, B., Wahlin, P., and 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 et al., 2003] Slemr, F., Brunke, E. G., Ebinghaus, R., Temme, C., Munthe, J., Wängberg, I., Schroeder, W., Steffen, A., and Berg, T. (2003). Worldwide trend of atmospheric mercury since 1977. *Geophysical Research Letters*, 30 :1516.
- [Slemr et al., 1995] Slemr, F., Junkermann, W., Schmidt, R. W. H., and Sladovic, R. (1995). Indication of change in global and regional trends of atmospheric mercury concentrations. *Geophysical Research Letters*, 22 (16) :2143–2146.
- [Slemr and Langer, 1992] Slemr, F. and Langer, E. (1992). Increase in global atmospheric concentrations of mercury inferred from measurements over the atlantic ocean. *Nature*, 355 :434–437.
- [Slemr and Scheel, 1998] Slemr, F. and 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 et al., 1985] Slemr, F., Schuster, G., and Seiler, W. (1985). Distribution, speciation, and budget of atmospheric mercury. *Journal of Atmospheric Chemistry*, 3 :407–434.
- [Sommar et al., 2010] Sommar, J., Andersson, M. E., and Jacobi, H.-W. (2010). Circumpolar measurements of speciated mercury, ozone and carbon monoxide in the boundary layer of the arctic ocean. *Atmospheric Chemistry and Physics*, 10 :5031–5045.
- [Sommar et al., 2001] Sommar, J., Gardfeldt, K., Strömberg, D., and Feng, X. (2001). A kinetic study of the gasphase reaction between the hydroxyl radical and atomic mercury. *Atmospheric Environment*, 35 (17) :3049–3054.
- [Sommar et al., 2007] Sommar, J., Wängberg, I., Berg, T., Gardfeldt, K., Munthe, J., Richter, A., Urba, A., Wittrock, F., and 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.
- [Sprovieri and Pirrone, 2000] Sprovieri, F. and Pirrone, N. (2000). A preliminary assessment of mercury levels in the antarctic and arctic troposphere. *Journal of Aerosol Science*, 31 :757–758.

- [Sprovieri et al., 2010a] Sprovieri, F., Pirrone, N., Ebinghaus, R., Kock, H., and Dommergue, A. (2010a). Worldwide atmospheric mercury measurements : a review and synthesis of spatial and temporal trends. *Atmospheric Chemistry and Physics Discussions*, 10 :1261–1307.
- [Sprovieri et al., 2010b] Sprovieri, F., Pirrone, N., Ebinghaus, R., Kock, H., and Dommergue, A. (2010b). Worldwide atmospheric mercury measurements : a review and synthesis of spatial and temporal trends. *Atmospheric Chemistry and Physics Discussions*, 10 :1261–1307.
- [Sprovieri et al., 2002] Sprovieri, F., Pirrone, N., Hedgecock, I. M., Landis, M. S., and Stevens, R. K. (2002). Intensive atmospheric mercury measurements at terra nova bay in antarctica during november and december 2000. *Journal of Geophysical Research*, 107 :4722, doi :10.1029/2002JD002057.
- [Steffen et al., 2008] Steffen, A., Douglas, T., Amyot, M., Ariya, P., Aspö, K., Berg, T., Bottenheim, J., Brooks, S., Cobbett, F., Dastoor, A., Dommergue, A., Ebinghaus, R., Ferrari, C. P., Gardfeldt, K., Goodsite, K. E., Lean, D., Poulain, A., Scherz, C., Skov, H., Sommar, J., and Temme, C. (2008). A synthesis of atmospheric mercury depletion event chemistry in the atmosphere and snow. *Atmospheric Chemistry and Physics*, 8 :1445–1482.
- [Steffen et al., 2005] Steffen, A., Schroeder, W., Macdonald, R., Poissant, L., and Konoplev, 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 et al., 2004] Steffen, A., Schroeder, W., Macdonald, R. W., and Konoplev, A. (2004). On-going atmospheric mercury measurements in the high arctic in canada and russia. *Materials and geoenvironment*, 51 :1786–1790.
- [Steffen et al., 2002] Steffen, A., Schroeder, W. H., Bottenheim, J., Narayana, J., and 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.
- [Strode et al., 2007] Strode, S., Jaeglé, L., Selin, N. E., Jacob, D. J., Park, R. J., Yantosca, R. M., Mason, R. P., and Slemr, F. (2007). Air-sea exchange in the global mercury cycle. *Global Biogeochemical Cycles*, 21 :GB1017, doi :10.1029/2006GB002766.
- [Strode et al., 2008] Strode, S. A., Jaeglé, L., Jaffe, D. A., Swartzendruber, P. C., Selin, N. E., Holmes, C., and Yantosca, R. M. (2008).

- Trans-pacific transport of mercury. *J. Geophys. Res.*, 113 :D15305, doi :10.1029/2007JD009428.
- [Stull, 1988] Stull (1988). *An introduction to Boundary Layer Meteorology*. Kluwer academic Publishers.
- [Tarantola, 1987] Tarantola, A. (1987). *Inverse problem theory, methods for data fitting and model parameter estimation*. Oxford etc. Elsevier Science Ltd.
- [Tarasick and Bottenheim, 2002] Tarasick, D. and 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 et al., 2003a] Temme, C., Einax, J. W., Ebinghaus, R., and 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 et al., 2003b] Temme, C., Slemr, F., Ebinghaus, R., and Einax, J. W. (2003b). Distribution of mercury over the atlantic ocean in 1996 and 1999–2001. *Atmospheric Environment*, 37 (14) :1889–1897.
- [UNEP (United Nations Environment Program), 2002] UNEP (United Nations Environment Program), G. (2002). *Global Mercury Assessment Report*. <http://www.chem.unep.ch/mercury/Report/final-report-download.htm>.
- [USGS, 2006] USGS (2006). *US Geological Survey, Mercury Statistics*. <http://minerals.usgs.gov/ds/2005/140/mercury.pdf>.
- [Van Deemter et al., 1956] Van Deemter, J. J., Zuiderweg, F. J., and Klengenbergh, A. (1956). Longitudinal diffusion and resistance to mass transfer as cause of nonideality in chromatography. *Chemical Engineering Science*, 5 :271–289.
- [Van Loon et al., 2001] Van Loon, L. L., Mader, E. A., and 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 et al., 1993] Vandal, G. M., Fitzgerald, W. F., Boutron, C. F., and Candelone, J. (1993). Variations in mercury deposition to antarctica over the past 34 000 years. *Nature*, 362 :621–623.
- [Wagemann et al., 1996] Wagemann, R., Innes, S., and 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.

- [Wilson et al., 2005] Wilson, S. J., Steenhuisen, F., Pacyna, J., and 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.
- [Xiao et al., 1991] Xiao, Z. F., Munthe, J., Schroeder, W. H., and Lindqvist, O. (1991). Vertical fluxes of volatile mercury over forest soil and lake surfaces in sweden. *Tellus*, 43B :267–279.