



HAL
open science

BIOGEOCHEMICAL CYCLE OF MERCURY IN POLAR REGIONS

Aurélien Dommergue

► **To cite this version:**

Aurélien Dommergue. BIOGEOCHEMICAL CYCLE OF MERCURY IN POLAR REGIONS. Sciences de l'environnement. Université Joseph Fourier (Grenoble 1), 2012. tel-04697108

HAL Id: tel-04697108

<https://hal.inrae.fr/tel-04697108v1>

Submitted on 13 Sep 2024

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.



Distributed under a Creative Commons Attribution - ShareAlike 4.0 International License

Université de Grenoble

Mémoire présenté en vue de l'obtention du Diplôme
d'Habilitation à Diriger des Recherches

CYCLE BIOGEOCHIMIQUE DU MERCURE EN REGIONS POLAIRES

Aurélien Dommergue

Maître de conférences à l'Université Joseph Fourier et au
Laboratoire de Glaciologie et Géophysique de
l'Environnement

Composition du jury de soutenance du 22 juin 2012 :

Mme Catherine Chauvel, directrice de recherche au CNRS, rapporteur

M. Marc Lucotte, Professeur à l'Université du Québec à Montréal, rapporteur

M. Christian Seigneur, Professeur à l'Ecole des Ponts ParisTech, rapporteur

M. Jeroen Sonke, Chargé de recherche au CNRS, HDR

M. Pascal Simonet, Directeur de Recherche au CNRS

Résumé

Le mercure (Hg) est un métal connu pour sa toxicité, ses facultés de concentration dans les chaînes alimentaires et son omniprésence dans l'environnement. Les conséquences des émissions de mercure sur les milieux récepteurs éloignés des sources sont mal comprises, autant en terme de processus de dépôts, de réactivité et d'échanges aux interfaces mais aussi sur les mécanismes biochimiques qui conduiront à ce qu'un atome de Hg émis soit transformé puis intégré dans une chaîne alimentaire située à des milliers de kilomètres de distance. Ce manuscrit présente notre approche du cycle du mercure en lien avec les régions polaires, mettant en avant les liens existant entre atmosphère et cryosphère. Nos travaux portent sur des observations atmosphériques en Arctique et Antarctique, le rôle des manteaux neigeux dans le transfert et la transformation du Hg, ainsi que sur l'utilisation des archives glaciaires afin d'étudier la composition passée de l'atmosphère. Le continent antarctique apparaît comme étant un vaste terrain d'exploration prometteur pour l'étude du cycle du mercure. En outre, nous montrons qu'il est désormais nécessaire d'aborder les manteaux neigeux non pas comme des réacteurs chimiques mais comme des écosystèmes à part entière.

Mots-clés : Mercure, Arctique, Antarctique, neige, biodisponibilité

Abstract

Mercury (Hg) is a toxic metal that bioaccumulates in food chains. Due to its particular chemical properties, Hg can be transported far from natural and anthropogenic emission sources via long-range atmospheric transport processes where it can impact remote ecosystems. Despite the known adverse effects of Hg on ecosystem health, its biogeochemical cycling remains poorly characterized; especially deposition pathways, chemical and biological reactivity and exchanges between reservoirs. The biochemical pathways leading to Hg assimilation by living organisms in remote places such as Polar Regions has also yet to be completely resolved.

The main objective of this work is to characterize the biogeochemical cycle of Hg with respect to troposphere/cryosphere exchanges. We present atmospheric Hg data from both the Arctic and Antarctic and examine the mechanisms leading to its transfer to snowpacks, its transformation within the snow and its transfer to other reservoirs. From experiments using ice archives, we also explore the past cycling of atmospheric Hg. The Antarctic continent appears to be a promising field of exploration for our understanding of Hg cycling. We show the urgent need to consider snowpacks as ecosystems that can be used to elucidate Hg cycling in Polar Regions.

Keywords: Mercury, Arctic, Antarctic, snow, bioavailability

Table des matières

Introduction	1
Chapitre 1 Réactivité atmosphérique du mercure en régions polaires : vers l'exploration de nouveaux territoires	9
1. Le point sur une réactivité particulière : les AMDE	9
2. Explorations d'un nouveau terrain d'étude en Antarctique	11
2.1. <i>Synthèse des connaissances</i>	12
2.2. <i>Première approche de la réactivité du mercure sur le plateau antarctique</i>	14
2.3. <i>Enregistrement des concentrations en Hg(0) à Dumont d'Urville (DDU) pendant une année</i>	16
3. Quel avenir pour la recherche atmosphérique polaire ?	19
Chapitre 2 La neige arctique : un écosystème vecteur de contaminants	23
1. Que deviennent les espèces atmosphériques déposées ?	23
2. Le rôle de la fonte saisonnière	26
3. Les manteaux neigeux sont-ils une source de Hg susceptible de pénétrer les biocénoses ?	29
3.1. <i>Le cas du mercure biodisponible, première étape d'une pénétration</i>	29
3.1. <i>Les manteaux neigeux sont-ils un lieu de formation ou de stockage de méthylmercure ?</i>	32
4. Etudes exploratoires de l'impact du mercure sur un écosystème et du rôle des populations microbiennes sur le cycle du mercure	36
Chapitre 3 Les régions polaires sont-elles des lieux pertinents d'étude du mercure atmosphérique ?	39
1. L'étude du névé de Summit : reconstruction des soixante dernières années d'évolution du mercure atmosphérique gazeux	42
2. Que nous apprend une deuxième étude effectuée sur le névé de NEEM ?	45
3. Quel avenir pour les mesures dans le névé ?	47
4. Pourrait-on tirer une information du mercure gazeux présent dans la glace ?	49
Conclusion	51

Bibliographie	55
Annexe A : Curriculum Vitae	67
Annexe B : Mesure du mercure atmosphérique : instruments Tekran 2537, 1130 et 1135	81
Annexe C : Mesure de mercure élémentaire gazeux dans l'air du névé	83

Liste des figures

Figure 1 Carte centrée sur l'Arctique figurant les principaux sites expérimentaux, leur influence en termes d'apports anthropiques d'origine atmosphérique de mercure.	2
Figure 2 Cycle du mercure en Arctique tel que nous pensons le connaître.	4
Figure 3 Carte de l'Antarctique résumant les mesures atmosphériques de mercure effectuées.	12
Figure 4 Mesures de mercure élémentaire gazeux obtenues à Dôme Concordia en 2009.	14
Figure 5 Fréquence des mesures en Hg(0) selon les saisons et la provenance des masses d'air.	16
Figure 6 Distribution mensuelle de Hg(0) à DDU.	16
Figure 7 Carte des concentrations en BrO dans la colonne atmosphérique au-dessus de l'Antarctique en septembre 2010 mesurée par satellite (Richter <i>et al.</i> , 2002).	17
Figure 8 Illustration des 3 événements d'oxydation rapide du mercure élémentaire gazeux (zones grisées) observés à DDU en 2010.	19
Figure 9 Devenir du Hg(II) déposé sur la neige par un AMDE en 2007 à Ny-Ålesund au Svalbard.	25
Figure 10 Incidence de la fonte arctique sur les espèces du Hg à Ny-Ålesund en 2007.	27
Figure 11 Spéciation biodisponible du Hg dans la neige à Ny-Ålesund.	31
Figure 12 Cycle du soufre simplifié et limité aux transformations biochimiques susceptibles d'impliquer Hg.	34
Figure 13 Mesures de mercure total et méthylmercure effectuées dans les premiers mètres de neige de deux glaciers au Svalbard en avril et mai 2008.	35
Figure 14 Description schématique de la structure du névé illustrée par les évolutions en profondeur de la densité, de la porosité fermée et des concentrations en CO ₂ . Exemple du site de Vostok, Antarctique (source : J.-M. Barnola).	41
Figure 15 Profils de concentrations en Hg(0) obtenus dans l'atmosphère et le névé de Summit et NEEM au Groenland.	42
Figure 16 A. Scénarios atmosphériques les plus probables pour les concentrations en Hg(0) dans l'atmosphère. B. Courbe de production de mercure (ligne noire) et des émissions anthropiques basée sur des inventaires d'émissions (Faïn <i>et al.</i> , 2009; Durnford <i>et al.</i> , 2010).	43
Figure 17 Haut : Scénario (et son enveloppe) des concentrations en Hg(0) atmosphérique reconstruites à partir des données de névé obtenus (en bas) à NEEM.	45
Figure 18 Concentrations en Hg(0) mesurées dans l'atmosphère et le névé en décembre 2008 à Dôme Concordia en Antarctique.	48
Figure 19 Unité de mesure 1130/1135 (modules extérieurs) en maintenance sur l'île d'Amsterdam ..	81
Figure 20 Schéma de principe de l'unité atmosphérique de spéciation Tekran 1130, 1135.	82
Figure 21 Schéma de principe du système de pompage utilisé à Summit (Faïn, 2007) ..	84
Figure 22 Schéma de principe du pompage à NEEM. (Courteaud, 2010) ..	85
Figure 23: Principe du pompage à DC ..	86

Liste des abréviations

AMDE: *Atmospheric Mercury Depletion Events*

AMS: site de mesure de l'Île d'Amsterdam situé dans l'océan Indien

BioHg : fraction du mercure biodisponible telle que mesurée par notre biocapteur

DC : site de mesure de Dôme Concordia situé sur le plateau Antarctique

DDU : site de mesure de Dumont d'Urville situé sur la côte de l'Antarctique

GEM : *Gaseous Elemental Mercury*

HgP : fraction du mercure divalent attachée à des particules

LGGE : laboratoire de glaciologie et géophysique de l'environnement

MeHg : monométhylmercure

RGM: *Reactive Gaseous Mercury*, fraction divalente gazeuse

THg: mercure total

Introduction

Février 2009, Nairobi, Kenya. Lors d'un sommet de l'UNEP¹, 140 ministres de l'environnement avalisent l'idée d'un traité bannissant l'utilisation de mercure. C'est la première fois qu'une telle décision coordonnée est prise à l'échelle internationale afin de limiter les risques pour l'environnement et la santé humaine liés au mercure. Depuis l'intoxication massive de toute une population à Minamata au Japon dans les années 50, les pollutions par le mercure (Hg) restent une préoccupation environnementale majeure. L'exposition des êtres vivants au mercure existe dans les zones les plus reculées de la planète et l'on peut détecter des concentrations élevées dans les espèces vivantes telles que poissons, oiseaux, mammifères y compris les êtres humains. La contamination de ces environnements loin des sources s'explique en partie par quelques propriétés singulières du mercure : faculté à être transporté via l'atmosphère sous forme gazeuse élémentaire, et propriétés de bioconcentration et bioamplification le long des chaînes alimentaires.

Sources, puits et quelques éléments du cycle biogéochimique. Il existe à la fois des sources naturelles (dégazage des sols et des océans, volcanisme) et anthropiques (combustion de charbon, de déchets, métallurgie et activités minières) qui transfèrent le mercure stocké dans les grands réservoirs que sont les sols (1 Tg) ou l'océan de surface (0,14 Tg) vers le réservoir transitoire atmosphérique (0,006 Tg) (Sunderland et Mason, 2007). Les données expérimentales actuelles et les modèles (Mason et Sheu, 2002) montrent que les émissions anthropiques sont au moins équivalentes aux émissions naturelles, ce qui aurait conduit à une augmentation d'un facteur 3 ± 1 des dépôts de mercure sur les surfaces terrestres depuis le début de l'ère industrielle (Lindberg *et al.*, 2007). Contrairement aux autres métaux associés bien souvent à des particules atmosphériques, Hg existe principalement dans l'atmosphère sous sa forme élémentaire gazeuse Hg(0) (parfois nommée GEM²). Des mécanismes d'oxydation aux cinétiques et aux intermédiaires réactionnels partiellement connus font intervenir les radicaux hydroxyles OH, l'ozone O₃ et des radicaux halogénés Br/BrO (Lin *et al.*, 2006; Holmes *et al.*, 2010) et convertissent Hg(0) en espèces divalentes plus solubles et plus réactives. Ces espèces existent en phase gazeuse (on parle aussi de RGM³, un ensemble d'espèces comprenant par exemple HgCl₂) ou bien associées/adsorbées sur des particules (HgP, à la composition chimique non connue), elles sont donc déposées par voies sèches et humides et ont une répartition locale ou régionale (Sanei *et al.*, 2010). Avec les cinétiques connues, le temps de demi-vie chimique moyen de Hg(0) dans la

¹ Programme des Nations Unies pour l'Environnement

² *Gaseous Elemental Mercury*

³ *Reactive Gaseous Mercury*

troposphère est d'environ 1 an lui permettant d'être transporté sur une grande partie de la planète. Une fois oxydé en espèces divalentes Hg(II), Hg est déposé sur les surfaces environnementales où il peut être converti en composés organométalliques, tel le monométhylmercure (MeHg). Cette dernière forme est particulièrement toxique, se bioaccumule et bioamplifie dans les chaînes alimentaires aquatiques. Le mercure étant déposé sous forme inorganique, des transformations à l'intérieur des écosystèmes sont nécessaires afin de produire ces formes organométalliques. Afin d'obtenir une vision plus détaillée des volets atmosphériques nous suggérons au lecteur de se référer à l'ouvrage de synthèse issu du rapport UNEP 2008 (Pirrone et Mason, 2009).

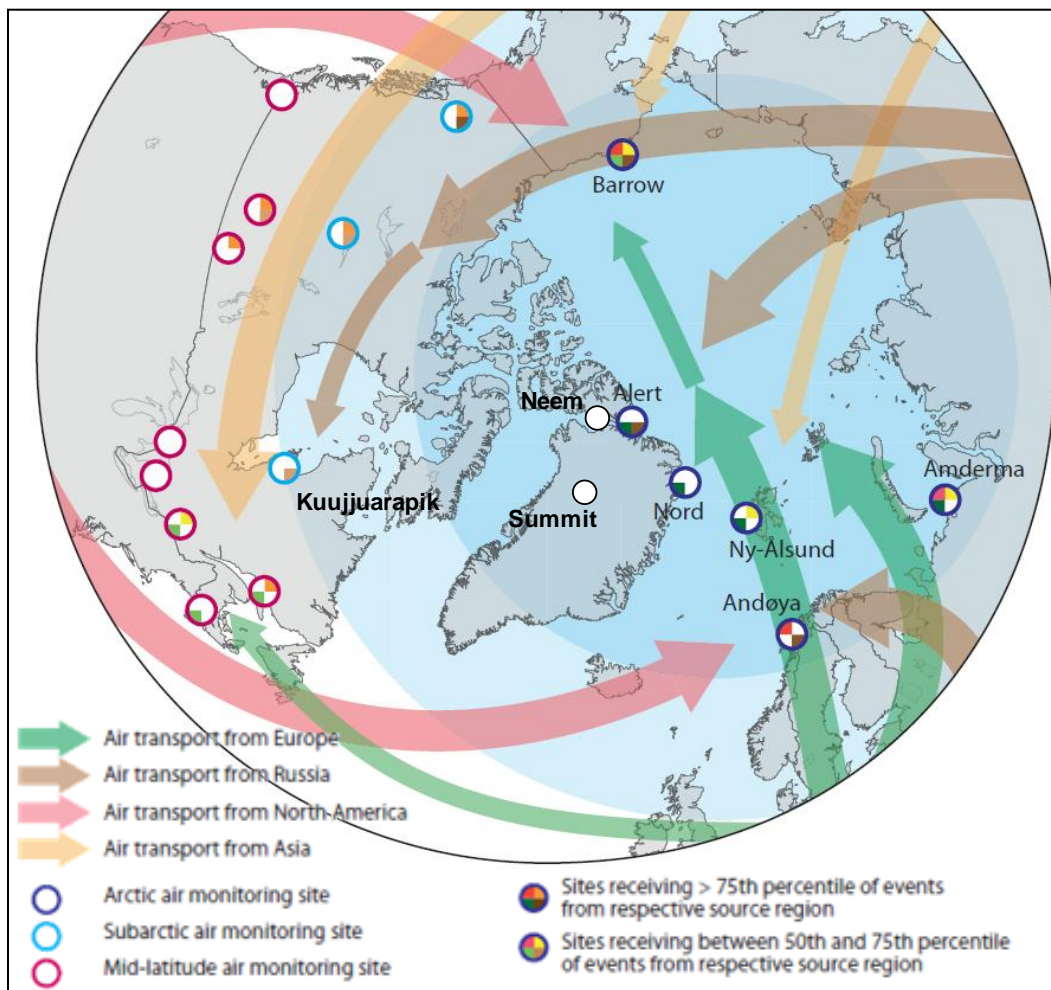


Figure 1 Carte centrée sur l'Arctique figurant les principaux sites expérimentaux, leur influence en termes d'apports anthropiques d'origine atmosphérique de mercure. Les flèches de couleurs figurent le transport atmosphérique en mercure anthropique selon la région de provenance (d'après AMAP (2011)).

Mercure et régions polaires. Les régions polaires, l'Arctique notamment, reçoivent depuis deux décennies une attention toute particulière dans les recherches sur le mercure et sont au cœur d'enjeux importants en termes d'environnement et de santé

publique⁴. Si l'on ne devait citer que deux éléments clés motivant ce regain d'intérêt, on parlerait dans un premier temps de chaînes alimentaires particulièrement contaminées par des apports de mercure d'origine anthropique (Dietz *et al.*, 2009) et donc une exposition marquée des populations autochtones par rapport à des populations vivantes sous d'autres latitudes. Dans un second temps, il faudrait mentionner que ces régions bénéficient d'apports exceptionnels et sporadiques de mercure par les phénomènes dits AMDE⁵ découverts dans les années 90 au Canada (Schroeder *et al.*, 1998).

En prenant un peu de recul, il faut se rendre compte que l'écosystème arctique a ceci d'exceptionnel qu'il combine des composantes diverses : océan Arctique, cryosphère⁶, atmosphère et surfaces terrestres. Les singularités de chacun de ces compartiments et leurs interactions donnent à cet écosystème une vulnérabilité toute particulière vis-à-vis du mercure conduisant à favoriser les processus de méthylation après dépôt (Macdonald et Loseto, 2010). Dans un récent travail de synthèse (Douglas *et al.*, 2012)⁷, nous tentons de lister ces particularités. La situation géographique particulière fait que l'océan Arctique est relativement isolé des océans Pacifique et Atlantique. L'atmosphère arctique est approvisionnée régulièrement en polluants par les masses d'air issues de tout l'hémisphère nord (Figure 1). Les conditions météorologiques d'hiver et de début de printemps favorisent le transport puis la stagnation de masses d'air brumeuses connues sous le nom d'*Arctic Haze*, un concentré d'aérosols provenant de l'Eurasie (Douglas et Sturm, 2004 et bibliographie de l'article). L'hiver est aussi caractérisé par des atmosphères stables et sèches, avec des couches d'inversion marquées favorisant des processus à l'interface air/neige, air/glace. L'alternance de saisons très marquées, passage d'un hiver sans lumière à un été avec 24 heures d'ensoleillement, coïncide avec la fonte printanière, une activité intense et très courte des organismes autotrophes et des réactions photosensibles uniques aux régions polaires. Le mercure n'échappe pas à cette saisonnalité en raison de sa photosensibilité, de son lien avec le cycle biogéochimique de nombreux éléments et de ses connexions avec le vivant. La glace de mer est aussi une composante primordiale de ces régions. C'est une couche isolante entre l'atmosphère et l'océan aux conséquences importantes sur les échanges gazeux ou énergétiques entre ces deux milieux. C'est également un habitat pour une chaîne alimentaire allant de bactéries aux ours polaires. La glace de mer joue un rôle clé dans le cycle de composés halogénés qui affecteront la réactivité troposphérique (du mercure et de l'ozone entre autres). Des halogènes seront émis

⁴ Je ne saurais que trop recommander une lecture du rapport AMAP (Arctic Monitoring Assessment Programme) disponible en ligne et qui propose une vision complète, scientifique et sociologique de la thématique du mercure en Arctique (AMAP, 2011).

⁵ *Atmospheric Mercury Depletion Events*.

⁶ Se dit des milieux gelés de la planète : neige saisonnière, glaciers, calottes de glace, banquise.

⁷ Les articles dont nous sommes l'un des co-auteurs sont signalés par un astérisque.

depuis les eaux enrichies en sel⁸ issues de la formation de glace de mer, ou suite à la croissance de *frost flowers*⁹ depuis les zones d'eau libre présentes au milieu de la glace de mer (polynies). Ces composés sont transportés sous forme d'aérosols ou via la neige soufflée un peu partout en Arctique (Simpson *et al.*, 2007). Associés à une activation photochimique ils sont à l'origine d'une réactivité unique du mercure telle que décrite dans le premier chapitre. Enfin, l'océan Arctique bénéficie d'apports exceptionnels d'eaux douces issues du ruissellement et de la fonte convoyant des flux de matières importants. Il est également caractérisé par une stratification importante avec une épaisse couche halocline riche en nutriments (Wheeler *et al.*, 1997) susceptible d'abriter une forte activité métabolique (Macdonald et Loseto, 2010). Ainsi, la combinaison de tous ces phénomènes conduit à un cycle du mercure en Arctique complexe résumé par la Figure 2.

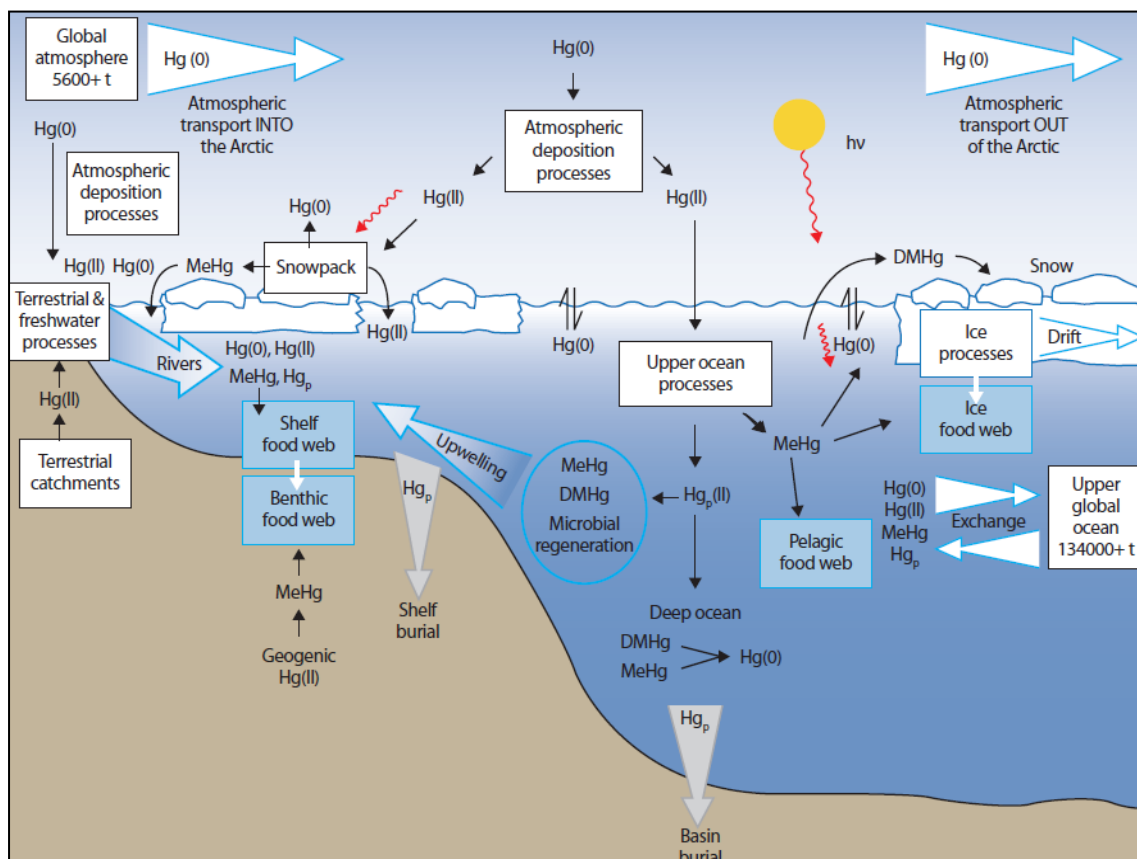


Figure 2 Cycle du mercure en Arctique tel que nous pensons le connaître. Les flèches de couleur représentent le transport, et les flèches noires les processus physiques et biochimiques conduisant aux transformations du mercure (Douglas *et al.*, 2012)*.

⁸ *Brine* en anglais, ou solution à la salinité très supérieure à celle de l'eau de mer.

⁹ Cristaux de glace à formes dendritiques pouvant atteindre quelques centimètres de diamètres et à la salinité très supérieure à celle de l'eau de mer (Martin *et al.*, 1995).

Verrous scientifiques et problématiques. Depuis un demi-siècle au bas mot, des chercheurs du monde entier s'échinent à comprendre les raisons de la contamination des êtres vivants par le mercure et ce n'est que récemment que les questions ont été soulevées en régions polaires. Je ne peux dresser ici un état des lieux de l'avancement des recherches dans tous les domaines bien évidemment, mais je souhaite formuler quelques interrogations qui me semblent essentielles à la lumière de mes propres travaux et des articles et rapport de synthèse récemment publiés (Steffen *et al.*, 2008; Pirrone et Mason, 2009; AMAP, 2011; Douglas *et al.*, 2012). Où en sommes-nous donc des recherches sur le cycle biogéochimique de cet élément, que reste-t-il à comprendre et à entreprendre ? Une question toujours fondamentale et d'actualité, me semble-t-il, est pourquoi et comment le mercure inorganique est-il converti en méthylmercure. Découle de cette problématique le cas particulier dans la biosphère, des chaînes alimentaires arctiques si affectées par ce polluant. De manière plus pragmatique, on peut se demander si diminuer les émissions anthropiques de mercure diminuera les concentrations dans les biocénoses.

Au final, les conséquences des émissions de mercure sur les milieux récepteurs éloignés de sources ponctuelles sont mal comprises, autant en terme de processus de dépôts, de réactivité et d'échanges aux interfaces. Nous méconnaissons ainsi les mécanismes biochimiques qui conduiront à ce qu'un atome de mercure soit transformé puis intégré à une chaîne alimentaire située à des milliers de kilomètres de sa source émettrice.

Pourquoi tant d'efforts consacrés n'ont-ils pas réussi à répondre à ces questions ? On trouvera une partie de l'explication dans les propriétés toutes particulières de ce composé : il est présent aussi bien dans l'eau, l'air, les sols, les organismes, sous différentes formes physiques et chimiques, et d'une grande mobilité car en mesure de franchir les barrières des réservoirs ou compartiments environnementaux dans lesquels on le trouve. C'est donc un composé qui doit être abordé, tant que possible, sous un angle pluridisciplinaire afin de ne pas perdre de vue la multiplicité de ses transformations.

Objectifs de travail. Les travaux présentés ici abordent l'étude des interactions troposphère-cryosphère et leurs conséquences sur le cycle du mercure caractéristique des régions polaires. Ces travaux et leurs perspectives de développement s'appuient sur deux objectifs majeurs.

(1) Nous souhaitons mieux caractériser le réservoir atmosphérique en mercure et son évolution en réponse aux variations de sources anthropiques et naturelles afin de connaître et anticiper les dépôts de mercure dans les écosystèmes particulièrement vulnérables tels que les régions polaires. Il s'agit donc d'étudier le réservoir atmosphérique de manière directe par des observations continues, et indirectement

grâce à l'utilisation des archives glaciaires. Nous proposons de traiter plus particulièrement les questions suivantes :

- Quelle était, par le passé, l'influence des sources naturelles et anthropiques sur le cycle atmosphérique ?
- Comment les surfaces polaires et notamment l'Antarctique affectent-elles notre compréhension de ce cycle ?
- Quelles sont les variations actuelles du cycle atmosphérique et comment vont-elles évoluer dans un futur proche ?

(2) Une fois émis dans l'atmosphère, le mercure est transporté à grande distance et se retrouve dans des régions éloignées des sources. Une composante importante de la planète est son manteau neigeux, dont les rôles multiples de réceptacle, de réservoir, de lieu de transfert (par la fonte) de composés atmosphériques, de réacteur chimique, de lieu d'interaction biochimique, de ressources hydrologiques sont reconnus mais mal caractérisés. Nous souhaitons comprendre comment le mercure transporté et déposé dans les régions polaires devient une menace pour les écosystèmes. Nous voulons y explorer les mécanismes chimiques et biochimiques conduisant à la production d'espèces mercurielles à fort potentiel toxique comme le mercure biodisponible et le méthylmercure. Les questions traitées seront :

- Quels sont les dépôts et les sources des espèces à potentiel toxique retrouvées dans l'Arctique ?
- Quelles sont les mécanismes de formation du méthylmercure ?
- Quels sont les impacts de ces espèces sur un écosystème neigeux et quel rôle jouent les microorganismes sur notre perception du cycle du mercure ?

Notre angle d'approche prend en compte la dimension pluridisciplinaire que revêt l'étude du mercure en combinant différentes disciplines (chimie théorique, chimie atmosphérique et environnementale, glaciologie, microbiologie) à travers un réseau collaboratif fort.

Afin de répondre aux objectifs que nous nous sommes fixés, nous avons organisé ce manuscrit en essayant de rassembler au mieux les résultats présentés dans des publications internationales ou lors de travaux de thèses encadrées. Le premier chapitre se consacre ainsi à l'exploration atmosphérique des régions polaires et ce qu'elle nous a apporté comme connaissances sur la réactivité du mercure. Il souligne le potentiel exploratoire fort lié à l'étude du continent antarctique. La deuxième partie traite du devenir des dépôts atmosphériques sur les manteaux neigeux, et des raisons pour lesquelles nous avons choisi de leur apporter tant d'importance. Enfin, nous essayons d'examiner le potentiel de cette neige devenue névé puis glace sur les grandes calottes de la planète (Groenland et Antarctique) pour l'étude du cycle biogéochimique du mercure sur des échelles temporelles plus grandes. Le lecteur

trouvera en complément d'information une description complète de mes activités à travers un *curriculum vitae* présent en fin de manuscrit (Annexe A).

Chapitre 1

Réactivité atmosphérique du mercure en régions polaires : vers l'exploration de nouveaux territoires

Le cycle du mercure en Arctique et nous le verrons en Antarctique ne peut être déduit de celui connu pour des régions plus tempérées en raison de son unicité. Parmi les particularités listées dans la partie introductive, il faut nécessairement mentionner la réactivité atmosphérique formidable du mercure qui motive des recherches et des campagnes internationales depuis deux décennies.

1. Le point sur une réactivité particulière : les AMDE

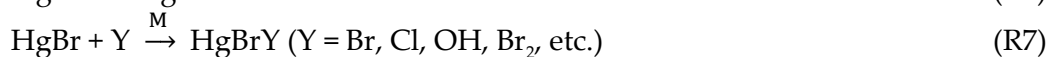
Les AMDE sont la preuve qu'il existe des mécanismes menant à un dépôt massif et brutal du mercure atmosphérique sur les surfaces environnementales. Ces phénomènes sont observés chaque année depuis 1995¹⁰ entre mars et mai dans les stations côtières de l'Arctique. L'étude de ces phénomènes, de leurs conséquences est synthétisée dans l'article de Steffen *et al.* (2008)*. Bien que ces AMDE semblent confinés à la couche limite atmosphérique (Banic *et al.*, 2003), les simulations numériques les plus récentes font état de dépôts annuels entre 200 et 325 tonnes de mercure au-delà du cercle polaire arctique pour lesquels la contribution des AMDE est de l'ordre de 30 à 55 % (Ariya *et al.*, 2004; Skov *et al.*, 2004). Outre la chute des concentrations en Hg(0) qui passent de 1.5 ng.m⁻³ à des valeurs indétectables lors des AMDE, il a été observé dans la plupart des cas une disparition simultanée de l'ozone dans la couche limite atmosphérique (Schroeder *et al.*, 1998; Lindberg *et al.*, 2002; Gauchard *et al.*, 2005a; Sommar *et al.*, 2007). Ces destructions d'ozone sont connues depuis les années 80 (Bottenheim *et al.*, 1986; Oltmans et Komhyr, 1986) et font intervenir les radicaux halogénés, Br entre autres. La réaction multiphasique (R1) conduit au dégazage de Br₂ depuis des solutions salines fortement enrichies en bromure¹¹ (Simpson *et al.*, 2007). Br₂ est le précurseur de deux atomes de brome (R2) entraînant une croissance exponentielle des concentrations atmosphériques en BrO via la réaction (R3), nommée « explosion de brome ».

¹⁰ Date des premières mesures continues effectuées en Arctique à Alert (Canada) par Schroeder *et al.* (1998).

¹¹ Cf. notes de bas de pages 8 et 9.



Les similitudes observées entre les mesures atmosphériques de Hg(0) et O₃ suggèrent une origine commune aux deux phénomènes. D'après les connaissances théoriques actuelles, Hg(0) + Br constituerait une étape initiale vers l'oxydation complète de Hg(0) en Hg(II) (Khalizov *et al.*, 2003; Goodsite *et al.*, 2004; Maron *et al.*, 2008). La théorie prédit la formation d'un intermédiaire réactionnel HgBr via la réaction (R5), qui sera soit décomposé thermiquement (R6), soit la réaction sera complétée par l'étape (R7) pour former des composés divalents stabilisés (Goodsite *et al.*, 2004; Holmes *et al.*, 2006).



Dans cette séquence réactionnelle, la stabilité de l'intermédiaire radicalaire HgBr est donc cruciale. Il est important de noter que les réactions (R6) et (R7) n'ont pas été reproduites expérimentalement à ce jour. En utilisant des concentrations en Br retrouvées en Arctique au moment des AMDE ($10^7 - 10^8$ atomes.cm⁻³), le temps de demi-vie de Hg(0) est compris entre 6 heures et 2,5 jours (Donohoue *et al.*, 2006). Ce temps de demi-vie ne tient pas compte des étapes (R6) et (R7) mais que de la réaction (R5).

Lors des AMDE, il est possible de détecter dans l'atmosphère des espèces divalentes gazeuses (fraction RGM) et particulaires (HgP, < 2.5 µm) grâce à des méthodes instrumentales très sensibles et automatisées en partie (Annexe B). Nos études comparatives montrent que si la mesure de la fraction RGM a une fiabilité acceptable, celle de HgP l'est beaucoup moins (Aspmo *et al.*, 2005)*. Par ailleurs, il conviendra de noter que la fraction RGM est une fraction définie instrumentalement. Les tests menés montrent que HgBr₂ ou HgCl₂ seront des espèces mesurées par les instruments, pour le reste, les connaissances restent partielles.

La distribution entre Hg(0), RGM et HgP durant les AMDE peut varier d'un site à l'autre. Ainsi, à Barrow en 2001 (Lindberg *et al.*, 2001), RGM est formé majoritairement (concentrations supérieures à 300 pg.m⁻³) alors que l'une de nos études à Ny-Ålesund (cf. Figure 1) montre une alternance de formation de RGM ou HgP (Gauchard *et al.*, 2005a)*. A Churchill au Canada (Kirk *et al.*, 2006), sur nos observations subarctiques en baie d'Hudson (Gauchard *et al.*, 2005b)* ou pour des observations sur de plus longues périodes à Alert (Cobbett *et al.*, 2007), le mercure oxydé est sous forme particulaire au

début du printemps, puis préférentiellement sous forme RGM par la suite. Les conditions atmosphériques (température et humidité) seraient en mesure d'expliquer ces disparités (Cobbett *et al.*, 2007), mais il pourrait également s'agir de phénomènes de réactivité et de transport (Wangberg *et al.*, 2003; Gauchard *et al.*, 2005a).

Les formes oxydées produites par les AMDE sont alors déposées sur les surfaces environnementales. La spéciation des dépôts affectera la réactivité et la biodisponibilité du mercure, mais cette spéciation est toujours à l'heure actuelle un verrou scientifique majeur en raison de limites analytiques. Nous examinerons les conséquences des dépôts sur les manteaux neigeux dans le chapitre suivant.

2. Explorations d'un nouveau terrain d'étude en Antarctique

Si l'on connaît de mieux en mieux le cycle du mercure en Arctique, les cycles en Antarctique et finalement dans l'hémisphère sud sont très peu explorés. L'Antarctique est un vaste continent de 14 millions de km² souvent considéré comme un immense piège pour les espèces à long temps de vie, ensuite enfouies dans la glace. Pourtant ce continent a récemment révélé une réactivité atmosphérique surprenante pour le cycle de nombreux éléments tels que le soufre ou l'azote (Eisele *et al.*, 2008). Le mercure présent en Antarctique provient majoritairement des sources de l'hémisphère sud, considérées comme croissantes – les émissions africaines, australiennes et sud-américaines ont en effet doublé entre 1990 et 1995 – contrairement à celles de l'hémisphère nord (Pacyna *et al.*, 2006).

Ainsi, l'influence du continent Antarctique à l'échelle planétaire est-elle mal caractérisée et probablement sous-évaluée dans les modèles (Selin *et al.*, 2007). Pourtant, nous savons que les surfaces enneigées affectent directement la réactivité des couches troposphériques (Dominé et Shepson, 2002) et des études récentes ont montré une réactivité exacerbée pour le nitrate avec des cycles de dépôts et réémission photochimique (Davis *et al.*, 2008). Par ailleurs, la calotte antarctique est une archive permettant par des carottages de glace de reconstituer les variations atmosphériques passées de nombreux composés sur plusieurs centaines de milliers d'années (Jitaru *et al.*, 2009). Afin d'interpréter ces enregistrements, il faut évaluer la fonction de transfert air-neige de l'espèce considérée, pré-requis pour contraindre les phénomènes « post-dépôts » ou le comportement de l'espèce chimique une fois incorporée dans la neige. Enfin, si la contamination de chaînes alimentaires en Arctique par le mercure est clairement constatée, les observations rares et dispersées ne permettent pas de l'affirmer en Antarctique. Les données compilées dans l'étude de Bargagli (2008) ne permettent pas de conclure à une accumulation plus importante de mercure dans les chaînes alimentaires de l'océan Austral. Une autre étude montre cependant une

bioaccumulation de mercure dans des mousses et lichens d'un site côtier (Bargagli *et al.*, 2005).

2.1. Synthèse des connaissances

Dans un article récent de synthèse (Dommergue *et al.*, 2010b), nous tentons de faire le bilan des mesures existantes sur ce vaste continent : une dizaine d'études à peine. Outre l'étude d'Ebinghaus *et al.* (2002b) effectuée sur une année complète, les mesures sont concentrées au printemps et à l'été austral et sont résumées par la Figure 3. Les niveaux moyens en Hg(0) sont 30% inférieurs (1,0 ng.m⁻³ environ sur les sites côtiers) à ceux rencontrés dans l'hémisphère nord proches de 1,5 ng.m⁻³ (Cole et Steffen, 2010; Leinert *et al.*, 2012) et comparables aux mesures effectuées en Afrique du Sud au Cap (environ 1 ng.m⁻³ (Brunke *et al.*, 2010)).

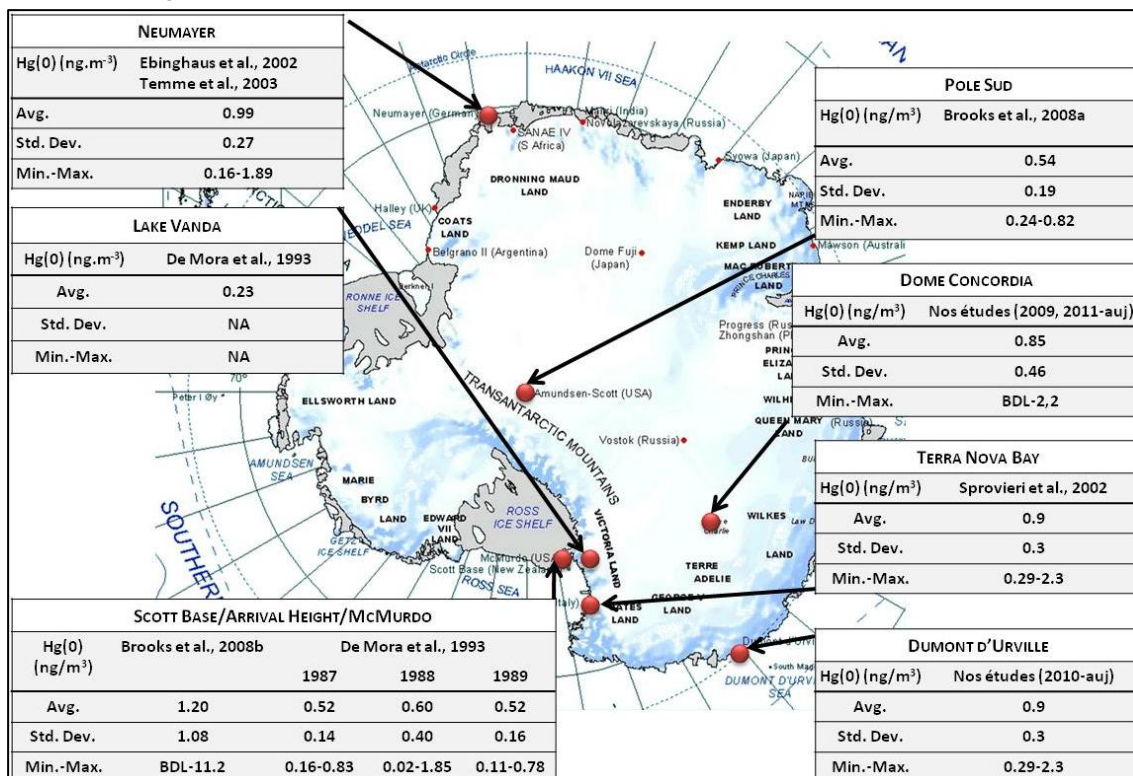


Figure 3 Carte de l'Antarctique résumant les mesures atmosphériques de mercure effectuées.

Les observations étant très différentes entre les zones côtières, les plus explorées, et le plateau antarctique (altitude >2500m), il convient de distinguer les deux cas. Les études démontrent certaines similitudes entre la réactivité du mercure sur les côtes arctiques et antarctiques. En particulier, des phénomènes semblables aux AMDE arctiques sont observés au début du retour du soleil (d'août à octobre) au printemps austral sur les bases de Neumayer, Terra Nova Bay et McMurdo (Ebinghaus *et al.*, 2002b; Sprovieri *et al.*, 2002; Brooks *et al.*, 2008b). Les conditions de ces observations ressemblent à celles rencontrées dans l'Arctique : latitudes élevées, retour du soleil

après la nuit polaire, zone côtière avec présence potentielle de forts niveaux de radicaux halogénés (BrO) appuyés par des mesures satellitaires (Richter *et al.*, 2002) et simultanément avec des oxydations d'ozone. Il s'ensuit la formation d'espèces mercurielles oxydées, qui se déposeront sur le manteau neigeux (Brooks *et al.*, 2008b). Plus tard dans la saison (fin du printemps et été), les observations divergent par rapport à ce que l'on connaît en Arctique. Sprovieri *et al.* (2002) à Terra Nova Bay et Temme *et al.* (2003a) à Neumayer détectent de fortes concentrations en RGM ($300 \text{ pg}\cdot\text{m}^{-3}$) sans chutes simultanées des concentrations en ozone et mercure. L'absence de corrélation, voire la corrélation négative entre concentrations en Hg(0) et O_3 , suppose des processus chimiques différents de ceux observés au début du printemps. Temme *et al.* (2003a) proposeront une oxydation préalable de Hg(0) par des radicaux OH ou HO_2 , $\text{O}(^1\text{D}$ et $^3\text{P})$, NO_3 produits sur le plateau antarctique connu pour sa capacité oxydante importante (Crawford *et al.*, 2001; Davis *et al.*, 2001). Des fortes concentrations de NO issu des réactions de photo-dénitrification dans le manteau neigeux (Legrand *et al.*, 2009) serviront de précurseur à l'ozone O_3 . Les produits réactionnels seront alors transportés sur le site.

Qu'observe-t-on sur le plateau antarctique ? La réactivité du mercure devrait être différente en raison de l'éloignement de l'influence marine, la haute altitude du plateau et la possible absence de radicaux halogénés. Dans une étude pionnière à Pôle Sud, Brooks *et al.* (2008a) observent au plus fort de l'été (janvier-février) des niveaux très élevés de Hg(II) dans l'atmosphère (la somme RGM et HgP atteignant $1000 \text{ pg}\cdot\text{m}^{-3}$). Les valeurs sont quasiment nulles en l'absence de lumière en hiver impliquant une influence de l'irradiation. Ces forts niveaux de Hg(II) ne sont toutefois pas directement liés à l'irradiation puisque le printemps n'est pas marqué par de fortes concentrations. En revanche, ces maxima sont obtenus au moment où les concentrations en espèces réactives (OH, HO_2 , NO_x) sont maximales¹² (Davis *et al.*, 2008). L'étude à Pôle Sud révèle également des niveaux élevés en mercure déposé dans la neige de surface (jusqu'à $200 \text{ ng}\cdot\text{l}^{-1}$), mais des valeurs plus faibles dans le manteau neigeux en profondeur ($10 \text{ ng}\cdot\text{l}^{-1}$). Cette étude estime le dépôt total annuel sur la surface du plateau Antarctique à 600 tonnes, dont 10% seraient conservés dans le manteau neigeux. Ces valeurs sont à rapprocher des 2600 tonnes ou des 2800-5800 tonnes déposées annuellement sur les surfaces terrestres ou sur les océans respectivement (Sunderland et Mason, 2007).

Dans ce cadre d'observations réduites, nous nous sommes efforcés d'apporter notre contribution à la connaissance du cycle du Hg sur ce continent. Ces efforts continus visent à améliorer notre compréhension des dépôts et de la réactivité du mercure, évaluer l'influence du continent d'une manière plus globale, et de développer une

¹² Il s'agit d'un postulat car il n'existe pas de mesures, à ce jour, combinant espèces mercurielles et oxydants atmosphériques sur un site continental antarctique.

interprétation des archives glaciaires. Chronologiquement, nous avons débuté par une campagne de mesure courte à Dôme Concordia en janvier 2009, suivie depuis février 2010 de mesures à Dumont d'Urville.

2.2. Première approche de la réactivité du mercure sur le plateau

Pendant cette campagne conduite en janvier 2009 sur la station de Dôme Concordia (DC) à 3250 m d'altitude (Courteaud, 2010; Dommergue *et al.*, in prep), nous avons pu mesurer les concentrations en Hg(0) dans l'atmosphère et dans l'air interstitiel de la neige. Cette étude souligne la complexité des processus physico-chimiques gouvernant le cycle de Hg. A DC, Hg(0) dans l'atmosphère est corrélé négativement avec les concentrations en ozone (Figure 4). Les concentrations en Hg(0) montrent des fluctuations diurnes jamais observées entre 0,2 et plus de 2,3 ng.m⁻³. Ce cycle se reproduit quotidiennement pendant la semaine de mesure et nous pensons qu'il sera observable pendant toute la période d'été. Cette intuition nous est en partie confirmée par les mesures préliminaires obtenues en décembre 2011 et janvier 2012 dans le cadre de la mise en place du suivi continu de Hg(0) à DC et pour l'ANR VANISH¹³.

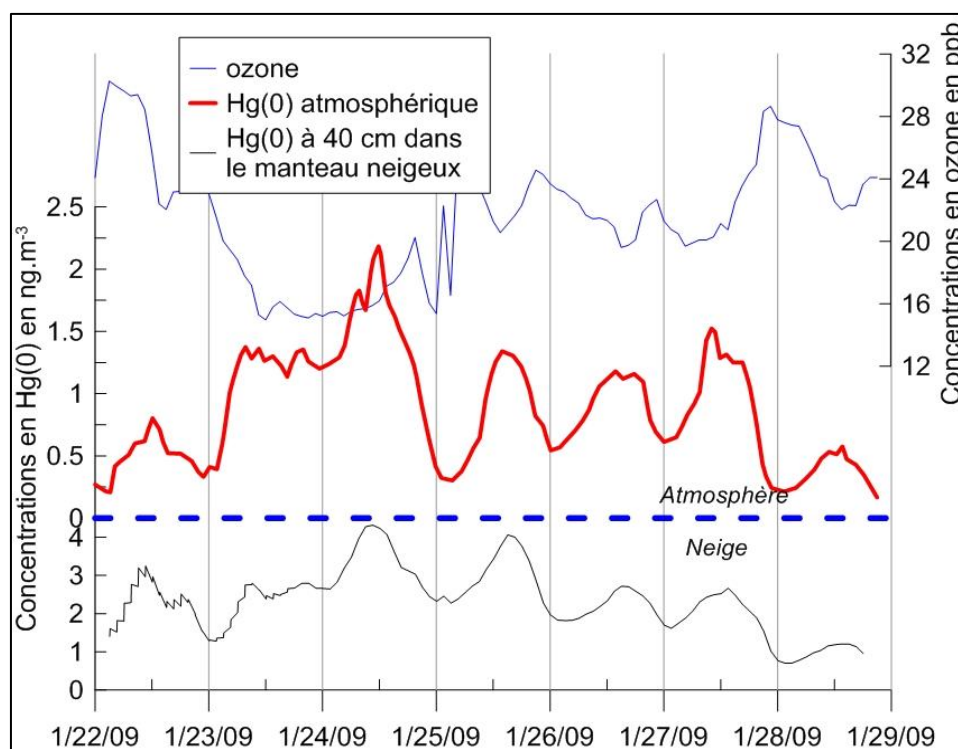


Figure 4 Mesures de mercure élémentaire gazeux obtenues à Dôme Concordia en 2009. Les valeurs reportées en noir sont mesurées dans l'air interstitiel de la neige à 40 cm de profondeur, celles en rouge dans la troposphère à 2 mètres de haut. Les mesures d'ozone en bleu sont fournies par l'équipe italienne du CNR.

¹³ *Vulnerability of the ANtarctic Ice Sheet and its atmosphere*, programme ANR (M.Fily, LGGE) a pour but de documenter la variabilité spatiale et temporelle des paramètres climatiques et environnementaux sur le plateau antarctique.

Les données rassemblées ne permettent pas d'élaborer beaucoup plus en avant sur les processus chimiques, mais vue la rapidité des cycles et en l'état actuel des connaissances en cinétique, une réaction avec des composés bromés ($k_{\text{Hg}+\text{Br}}$ comprise entre $(3,2 \pm 0,3) \cdot 10^{-12}$ et $(3,6 \pm 1,8) \cdot 10^{-13}$ $\text{cm}^3 \cdot \text{molécule}^{-1} \cdot \text{s}^{-1}$ par Ariya *et al.* (2002) et Donohoue *et al.* (2006) respectivement) pourrait expliquer la décroissance rapide des concentrations en Hg(0). Sans avoir aucune preuve d'existence de concentrations élevées en halogénés réactifs, nous suggérons que si réactivité avec ces composés il y a, elle se trouve exacerbée pendant les périodes de faibles irradiation caractérisées par une couche limite de faible épaisseur. L'oxydation de Hg(0) amènera alors à un dépôt de mercure divalent sur la surface enneigée tel que montré par Brooks *et al.* (2008a) ainsi que par nos prélèvements de neige sur la traverse DC-DDU. La source initiale des composés halogénés reste un mystère: s'agit-il de composés initialement présents dans le manteau neigeux amenés par des tempêtes ou bien de composés advectés depuis la haute troposphère? Une étude récente montre que ces couches sont très actives et mènent à la production importante de mercure divalent (halogénés) (Lyman et Jaffe, 2012). Dans l'hypothèse d'un dépôt de HgBrX, ou de présence de Br dans la neige ou l'aérosol, il s'en suivrait un recyclage intensif qui se déroulera tout le long de la période de lumière.

Lorsque l'irradiation solaire augmente, les turbulences verticales générées font s'accroître la hauteur de la couche limite, et la stratification de l'atmosphère disparaît. Les concentrations en Hg(0) croissent rapidement sous l'effet conjoint d'une dilution avec les couches troposphériques plus riches (car non réactives) et l'émission de Hg(0) provenant de la photoréduction dans la neige des complexes de Hg préalablement déposés. Cette émission est clairement illustrée par les mesures effectuées dans l'air interstitiel de la neige (*cf.* Figure 4).

Contrairement à Brooks *et al.* (2008a), nous ne saurions dire si ce continent est un puits ou une source de Hg(0). Nos investigations actuelles et futures portent sur la spatialité de cette réactivité, et sur son export en zone côtière de l'Antarctique voire au-delà aux moyennes latitudes. Nous avons plusieurs éléments de réponses à ce jour. Au niveau de la variabilité spatiale il semblerait que ces cycles de réactivité existent loin de la base et en s'enfonçant dans le continent. En effet, dans le cadre du projet ANR VANISH, nous avons pu réaliser quelques mesures atmosphériques de Hg(0) sur une traverse partant de DC et menant à Vostok. Ces données préliminaires montrent une réactivité également présente sur cette route au mois de décembre-janvier.

2.3. Enregistrement continu des concentrations en Hg(0) à Dumont d'Urville (DDU) pendant une année

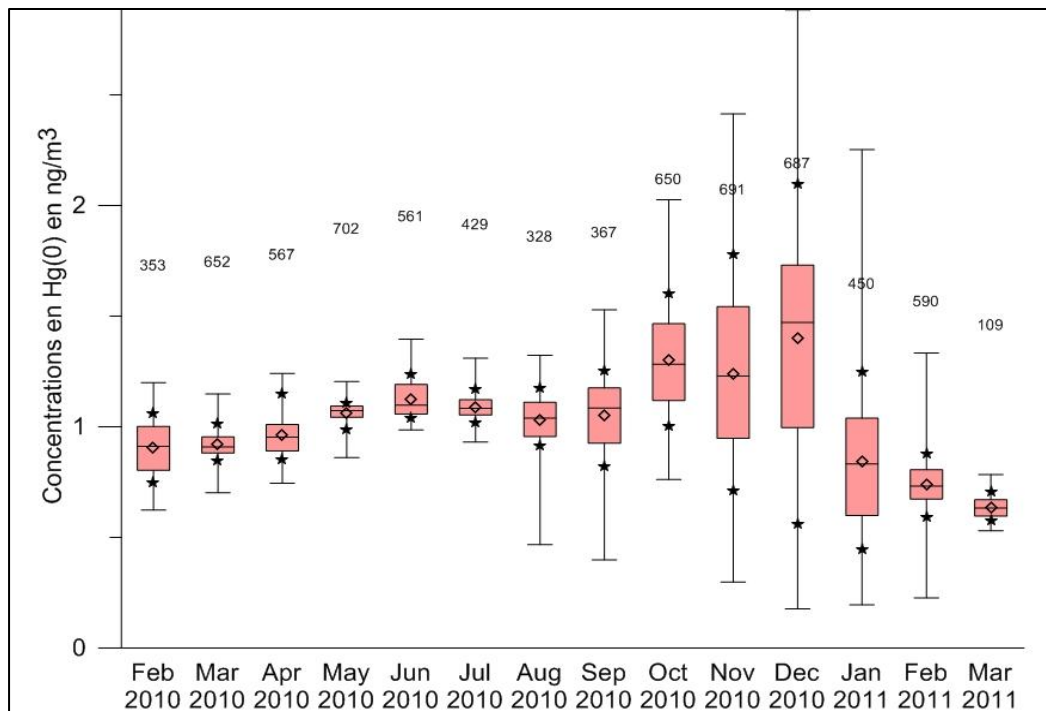


Figure 5 Distribution mensuelle de Hg(0) à DDU. Les barres de couleurs figurent le 1^e quartile, la médiane et le 3^e quartile. Les 10^e et 90^e percentiles sont figurés par les étoiles, la moyenne par le diamant, et les valeurs minimales et maximales par les traits horizontaux. Les nombres représentent la taille de l'échantillon.

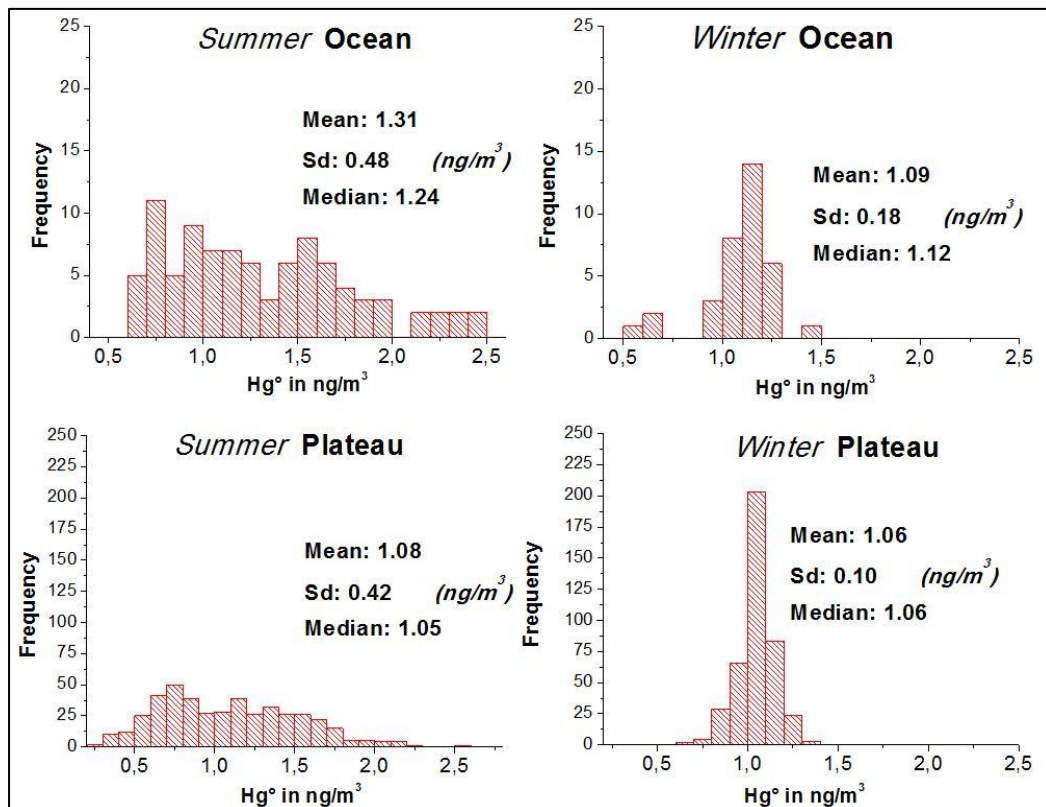


Figure 6 Fréquence des mesures en Hg(0) selon les saisons et la provenance des masses d'air. L'hiver est d'avril à septembre, et l'été d'octobre à mars en accord avec le cycle solaire au pôle sud.

Nous réalisons depuis 2010, le suivi de Hg(0) dans l'atmosphère de la base côtière de Dumont d'Urville (DDU) située à environ 1000 km de DC. L'analyse de la première année de mesure (février 2010 à Mars 2011) donne pour l'ensemble des données une distribution présentée sur la Figure ci-contre (Vogel *et al.*, In prep).

Dans cette base de données, deux périodes sont clairement distinctes: une première période de mars à juillet avec des valeurs peu dispersées autour de 1 ng.m^{-3} , et une période d'août à février pour laquelle les concentrations mesurées sont très variables. Un des intérêts du site de DDU est qu'il est soumis une grande partie de l'année à l'influence des vents catabatiques puissants s'écoulant des hautes altitudes vers la côte. Nous avons donc essayé de diviser notre base de données selon la provenance des masses d'air (sur la base de rétro-trajectoires HySPLIT et de la météo locale) océanique ou continentale.

Pour les masses d'air d'origine océanique, il apparaît une distribution bimodale pour les données d'été (Figure). Les valeurs élevées ($>1,3 \text{ ng.m}^{-3}$) sont relatives à la période novembre-décembre et suggèrent une source marine en Hg(0). En effet, à cette même période de l'année, Cossa *et al.* (2011) montrent l'existence d'une production d'origine biologique dans ces eaux sous la glace résultant en un enrichissement en Hg divalent. La dislocation des glaces (aidée en cela par l'arrivée du premier navire sur la base) facilite la photoréduction et l'évasion sous forme de Hg(0). Par ailleurs d'autres études en Arctique (Andersson *et al.*, 2008; Sommar *et al.*, 2010) à bord de brise-glaces montrent que la glace de mer joue le rôle d'une barrière envers les échanges de Hg(0) océan-atmosphère.

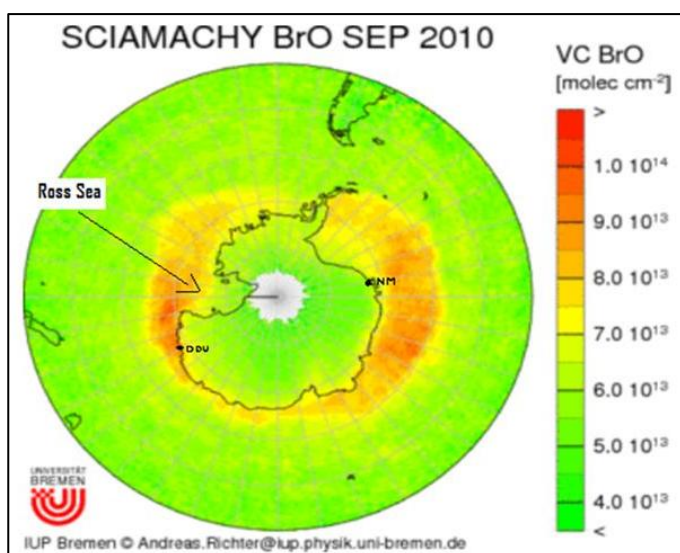


Figure 5 Carte des concentrations en BrO dans la colonne atmosphérique au-dessus de l'Antarctique en septembre 2010 mesurée par satellite (Richter *et al.*, 2002).

Quant aux valeurs les plus basses, elles proviennent pour la plupart de masses d'air ayant voyagé au-dessus de couvertures de glace supérieures à 60%, et de la mer de Ross où la présence d'oxydants halogénés est bien plus importante qu'à DDU. Ce

constat renforcé à la fois par les mesures BrO dans la colonne atmosphérique (Figure 5) et par les études sur le mercure dans cette région (Sprovieri *et al.*, 2002; Brooks *et al.*, 2008b) laisse à penser que les masses d'air se retrouvent appauvries en Hg(0) suite à leur oxydation par Br.

Les données d'origine marine pendant la période hivernale sont peu nombreuses (Figure). Très stables, inférieures d'environ 20% aux niveaux rencontrés en été, elles sont indicatrices d'un signal atmosphérique de fond en atmosphère marine. Les très faibles valeurs isolées sont commentées ci-après. La présence ou non de glace de mer ne semble pas agir sur les niveaux mesurés. D'après ces mesures, l'océan Austral serait une source de Hg(0) pendant l'été aussi intense que peuvent l'être les eaux tropicales d'après des études de modélisation (Strode *et al.*, 2007).

Si nous analysons maintenant les masses d'air provenant du plateau antarctique (Figure), nous pouvons en déduire qu'en l'absence de lumière les concentrations sur le plateau antarctique sont de l'ordre de 0,9-1,1 ng.m⁻³ et très peu variables. C'est la première fois que nous sommes en mesure de proposer des valeurs hivernales pour le continent antarctique, et avec l'établissement de mesures en continu de Hg(0) sur le plateau dès à présent, nous pourrions confirmer ou infirmer cette déduction. Ces valeurs montrent que durant l'hiver l'atmosphère du plateau antarctique est probablement l'image d'un bruit de fond de l'hémisphère sud pour Hg(0). Le plateau revêt un tout autre visage pendant l'été et les oscillations des concentrations deviennent fortes. La dynamique de variation observée à DDU semble suivre l'intensité solaire et confirme ce que nous avons vu précédemment sur DC. Il est probable que la réactivité vue sur le plateau (à DC par exemple) s'exporte en zone côtière. De manière récurrente, nous constatons que des masses d'air aux concentrations faibles en Hg(0) parviennent pendant la nuit à DDU. Des niveaux plus élevés sont observés ensuite, mélange d'export de production des zones enneigées, de l'océan tout proche et d'une météorologie locale plus complexe. Par ailleurs nous observons une corrélation négative entre Hg(0) et O₃ comme à DC. Seules quelques observations ne suivent pas cette influence de masses d'air appauvries en Hg mais montrent des valeurs plus élevées. Nous l'expliquons par la météorologie locale très particulière qui ramène de l'air marin probablement plus riche en Hg(0) sur le site.

Nous observons également trois événements (Figure 6 ci-contre) que l'on pourrait qualifier d'événements d'oxydation rapide du mercure élémentaire gazeux ou AMDE. *A contrario* de Neumayer (Temme *et al.*, 2003a), les phénomènes d'oxydation d'ozone sont peu fréquents à DDU et de courte durée (Legrand *et al.*, 2009) du fait de la faible présence de glace de mer. Sans rentrer dans les détails de ces phénomènes exceptionnels à DDU, seul le troisième événement par sa corrélation forte avec l'ozone s'apparente aux AMDE arctiques. Le premier et second sont peu ou pas connectés aux variations d'ozone ce qui porte à croire à des phénomènes de nature différente.

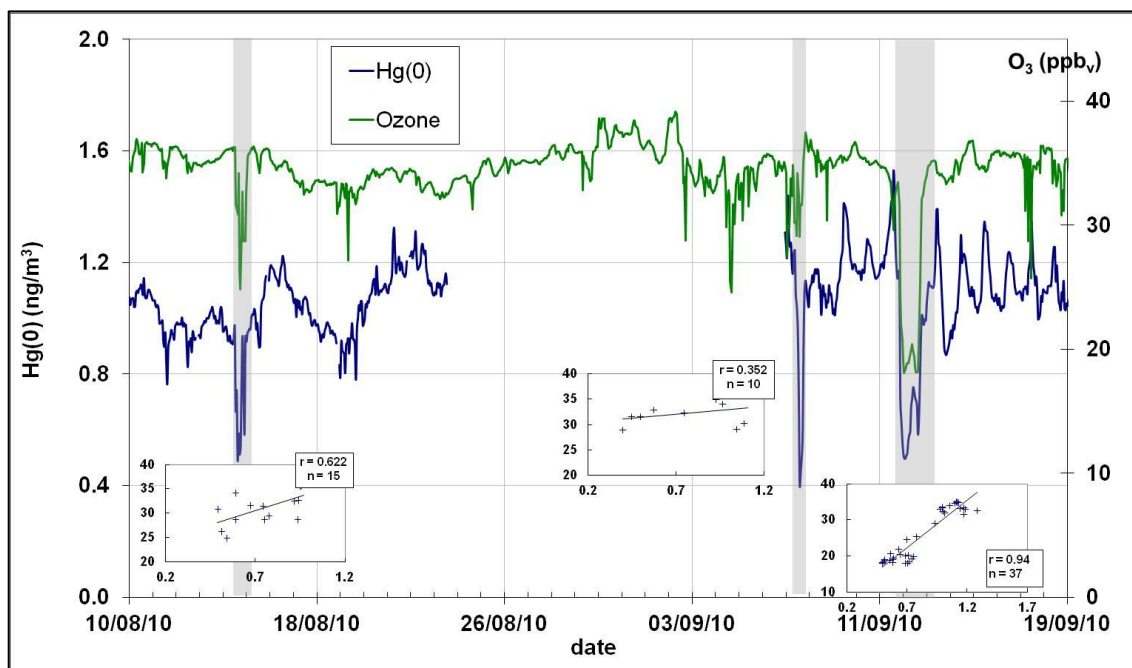


Figure 6 Illustration des 3 événements d'oxydation rapide du mercure élémentaire gazeux (zones grisées) observés à DDU en 2010. Les concentrations en ozone sont reportées. Les trois graphiques superposés figurent la concentration en Hg(0) en abscisse en fonction de la concentration en ozone en ordonnée sur la période grisée considérée.

3. Quel avenir pour la recherche atmosphérique polaire ?

Vingt ans après la découverte des AMDE en Arctique, notre connaissance des processus de réactivité atmosphérique impliquant le mercure reste partielle. Bien sûr, il a été établi que la réactivité était rapide, qu'il s'agissait d'une oxydation et que, tout comme pour l'ozone, la chimie du brome était impliquée. Il a été montré et étudié que ces réactions conduisaient à la formation d'espèces divalentes et de particules, dont les concentrations importantes sont mesurables dans l'atmosphère et les dépôts quantifiables dans la neige. Nous verrons l'importance et les conséquences de ces dépôts dans le chapitre suivant. Reste que les cinétiques de réaction et les mécanismes réactionnels sont encore mal connus. On peut l'imputer aux difficultés expérimentales à mener des expériences de cinétiques impliquant le mercure, ainsi qu'à l'impossibilité d'effectuer une véritable spéciation atmosphérique des espèces divalentes du mercure à ces niveaux de concentration ($3 \cdot 10^5$ molécules.cm⁻³). L'observation d'événements de réactivité rapide en Antarctique côtier, semblables aux AMDE arctiques nous a incités à penser aux mêmes processus. Pourtant des contradictions existent : comment expliquer oxydations de mercure et production d'ozone ? Sur le plateau antarctique, nous sommes encore plus étonnés de la réactivité sans précédent mesurée à Dôme Concordia et nous n'avons pu apporter de preuves solides sur les mécanismes en place.

Dans ce chapitre, nous montrons clairement que nos recherches se tournent désormais vers les régions polaires du sud de la planète. Les premiers résultats obtenus ces quatre dernières années montrent l'ampleur du chantier à conduire. Ils révèlent également les énigmes scientifiques qu'il nous faudra résoudre et les questions auxquelles nous pourrions essayer de répondre. Nous devons élucider les processus impliqués dans la réactivité du mercure en Antarctique, leur incidence sur les apports de mercure vers d'autres réservoirs et sur le cycle du mercure à une échelle spatiale hémisphérique voire planétaire.

Nos perspectives de travail dans les prochaines années sont liées à notre participation au programme européen GMOS¹⁴, projet financé par l'Union Européenne dans le cadre du 7^e programme cadre (FP7) sur la période 2010-2015. GMOS a pour objectif de développer un réseau de mesure du mercure atmosphérique incluant des stations terrestres, des campagnes océanographiques et des mesures aéroportées pour fournir les données nécessaires à la validation de modèles régionaux et mondiaux. Ces modèles seront les outils permettant d'orienter les futures décisions réglementaires à l'échelle mondiale concernant le mercure. GMOS rassemble 24 participants européens et non européens, et le LGGE et l'Université Joseph Fourier y sont un partenaire important. Nous coordonnons par ailleurs le programme GMOS_{Stral}, programme soutenu par l'institut polaire IPEV qui nous fournit les moyens logistiques (accès à la base et aux infrastructures) et humains (personnel technique hivernant en charge de l'entretien du parc analytique) pour mettre en œuvre GMOS sur les bases de Dumont d'Urville, Dôme Concordia et l'île d'Amsterdam.

Les mesures, anticipées pour DDU, ont débuté pour les deux autres sites début 2012. Dans un premier temps, nous souhaitons observer en continu (résolution 5 minutes) les concentrations en mercure élémentaire gazeux atmosphérique sur le plateau antarctique pour satisfaire une curiosité légitime et définitivement prouver le besoin de lumière solaire pour observer une réactivité du mercure. Nous espérons avancer également sur le lien avec les oxydants grâce aux mesures récoltées pendant la campagne intensive du programme ANR OPALE¹⁵. Par ailleurs, grâce à la collaboration avec le programme SUNITE DC¹⁶ et avec l'Université de Boulder (Colorado, Etats-Unis), il sera installé une instrumentation permettant de mesurer un continu pendant une année les concentrations de gaz (NO_x, CO, O₃ et Hg) à différentes profondeurs dans le manteau neigeux et plusieurs hauteurs dans l'atmosphère de DC. Ceci devrait nous apporter une information importante sur les variations de ces gaz dans la couche limite, les processus de production dans la neige et l'interconnexion de

¹⁴ *Global Mercury Observation System* (<http://www.gmos.eu/>)

¹⁵ *Oxidant Production over Antarctica Land and its Export*, coordonné par M.Legrand au LGGE

¹⁶ *Evolution du Sulfate et du Nitrate de l'air et de la neige de Dôme C*, Programme IPEV coordonné par J.Savarino, LGGE

ces composés dans la chimie et photochimie à DC. Dans une deuxième phase, nous souhaitons installer une observation complète de l'atmosphère par le biais d'une unité de spéciation du mercure. Cela demandera une logistique et une préparation importante, des modifications instrumentales en raison des contraintes thermiques pour les instruments et les utilisateurs.

Une série de mesure de 5 ans à DDU, associée aux mesures à DC, nous permettra de proposer une quantification des apports du plateau antarctique aux zones côtières de l'Est, et de proposer un bilan sur les contributions océaniques australes aux apports atmosphériques. A plus long terme, des observations couplées avec des mesures océanographiques telles que proposées dans Cossa *et al.* (2011) seraient souhaitables afin de travailler sur les sources marines.

Enfin, les mesures sur l'île d'Amsterdam (AMS), située dans l'océan Austral (secteur sud de l'océan Indien) à plus de 3400 km des côtes de Madagascar et 5000 km de l'Afrique du Sud seront complémentaires aux deux sites antarctiques. Il ne s'agit plus de recherche polaire à proprement parlé, mais AMS permet de travailler sur le signal de l'hémisphère sud, sans influence anthropique discernable et de s'affranchir de l'influence de la réactivité estivale du continent antarctique. Ce site est par ailleurs très attendu par la communauté scientifique du mercure car les observations dans l'hémisphère sud sont extrêmement rares. AMS est donc un site permettant indiscutablement de travailler sur un bruit de fond à forte composante naturelle de l'hémisphère sud en s'affranchissant de la variabilité spatiale et des limites temporelles d'observations liées à une campagne océanographique. AMS permettra d'étudier la réactivité atmosphérique du mercure dans la couche limite océanique, élément clé du cycle biogéochimique. Cet environnement est propice à un recyclage atmosphérique mal compris et plus rapide que prévu par la présence de particules et de sels sources de composés radicalaires halogénés. Des oxydations rapides sont alors possibles avec production puis dépôts d'espèces divalentes (Laurier *et al.*, 2003; Hedgecock et Pirrone, 2004; Holmes *et al.*, 2010). Hg(0) peut être ensuite réémis conduisant à une dynamique d'échanges entre la couche limite marine et les eaux de surfaces. Une étude des composantes atmosphériques et des dépôts dans la précipitation est donc indispensable sachant que les données collectées en atmosphère marine sont rares.

Notre compréhension de l'atmosphère en régions polaires ne peut s'affranchir de l'étude du réservoir sous-jacent, à savoir le manteau neigeux. Si les deux compartiments semblent couplés, le rôle des manteaux neigeux doit alors être examiné en détails, c'est ce que nous proposons d'étudier dans le chapitre suivant.

Chapitre 2

La neige arctique : un écosystème vecteur de contaminants

Une composante essentielle de l'Arctique est son manteau neigeux saisonnier qui recouvre de vastes étendues de glaces, de surfaces terrestres, d'océans et se révèle être un biotope transitoire pour de nombreuses espèces vivantes (Jones, 1999). Les manteaux neigeux influencent les bilans énergétiques et le cycle de l'eau à l'échelle planétaire, et sont également un réservoir et un réceptacle de nutriments, de matières organiques et de contaminants tels le mercure et les polluants organiques persistants, apportés par des dépôts secs et humides (Daly et Wania, 2004). Par ailleurs, l'Arctique est dans une phase de mutation profonde et rapide suite aux modifications climatiques, aux transports de polluants et aux activités humaines croissantes dans ces régions. Le manteau neigeux saisonnier arctique n'est donc pas un milieu inerte mais un environnement chimiquement dynamique interagissant avec l'atmosphère, les sols et les environnements aquatiques au moment de la fonte. C'est ce caractère dynamique et ces propriétés de transferts que nous avons souhaité traiter dans ce chapitre, en s'intéressant au devenir des composés mercuriels une fois ceux-ci déposés dans la neige.

1. Que deviennent les espèces atmosphériques déposées en région polaire?

En tentant de répondre à cette question, nous nous sommes bien évidemment tournés vers un milieu d'étude privilégié au LGGE : les manteaux neigeux. Comme d'autres équipes, nous montrons que, suite aux AMDE, le mercure divalent atmosphérique produit dans l'atmosphère est déposé sur la surface des manteaux neigeux dans des gammes de concentration allant de la dizaine à la centaine de ng.l⁻¹ (Lu *et al.*, 2001; Lindberg *et al.*, 2002; Douglas *et al.*, 2005; Ferrari *et al.*, 2005; Ferrari *et al.*, 2008; Steen *et al.*, 2009; Dommergue *et al.*, 2010a). Nos études poussent plus loin ces observations en montrant que non seulement le mercure est déposé en quantité non négligeable sur les surfaces de neiges côtières (200-2000 ng.m⁻²), là où la réactivité atmosphérique est supposée se produire, mais également dans les zones d'altitude et à plusieurs dizaines de kilomètres de distance. Ce phénomène est mis en évidence par nos prélèvements de neige effectués sur des glaciers du Svalbard (Dommergue *et al.*, 2010a). Nous montrons également qu'un transfert vertical d'espèces divalentes se produit au sein même du manteau neigeux, puisque les couches profondes se

retrouvent enrichies d'un facteur 8, la surface étant elle-même enrichie d'un facteur 50 en mercure divalent (Larose *et al.*, 2010b)*.

Les découvertes des AMDE et des dépôts de Hg ont alimenté des hypothèses nombreuses permettant d'expliquer la contamination des biocénoses arctiques. Il s'est pourtant avéré que Hg(II) déposé, plus soluble et réactif que la Hg(0) dont il est issu par oxydation, n'est pas inerte. Nos premières recherches ont contribué à observer, expérimenter et documenter les phénomènes de réactivité se produisant dans les manteaux neigeux arctiques, alpins, antarctiques à différentes saisons. Nous avons travaillé avec plusieurs approches expérimentales. La première consiste à étudier la composition de la neige elle-même avec des pas de temps d'échantillonnage resserrés, éventuellement avec une distribution spatiale et un échantillonnage par couches. Cette approche est directe et doit permettre de répondre à la question initiale du devenir du Hg. Elle est pourtant soumise à des problèmes expérimentaux liés à l'hétérogénéité des dépôts, au métamorphisme de la neige, aux volumes de neige nécessaires pour les mesures de Hg(II). Une deuxième méthode consiste à utiliser des chambres à flux posées sur les surfaces (Faïn *et al.*, 2007; Ferrari *et al.*, 2008). Ces mesures donneront une information qualitative sur les émissions de Hg(0) issues de la surface considérée, mais cette information est biaisée par le fait que la circulation d'air dans le manteau neigeux peut provenir de surfaces avoisinantes. Enfin nous avons fréquemment utilisé des sondes de prélèvements de l'air interstitiel insérées à différentes profondeurs dans le manteau neigeux et connectées à un instrument d'analyse. Ce système permet de reconstituer des profils de concentrations en Hg(0) en profondeur et de suivre couche par couche ses variations (Dommergue *et al.*, 2003a). En contrepartie, le phénomène d'aspiration des sondes induit une ventilation forcée du manteau neigeux ce qui perturbera la mesure en mélangeant l'air prélevé dans l'air interstitiel de la neige avec celui de l'atmosphère.

Néanmoins, l'association de ces méthodes nous a permis de montrer pour la première fois avec des observations continues que le manteau neigeux saisonnier arctique est le siège d'une réactivité importante vis-à-vis du mercure et donc un milieu essentiel à considérer afin d'étudier de manière complète son cycle biogéochimique (Dommergue *et al.*, 2003c). A Kuujuarapik (au Canada sur les bords de la Baie d'Hudson, Figure 1), nous avons assuré un suivi continu des concentrations en mercure gazeux élémentaire présent dans l'air interstitiel de la neige à différentes profondeurs. Nous avons ainsi enregistré un cycle journalier de ses variations expliqué par une compétition entre des réactions d'oxydation et de réduction. D'une part, quand les concentrations en Hg(0) présent dans l'air de la neige sont inférieures à celles dans l'air ambiant, nous postulons une oxydation de Hg(0). Ce phénomène est particulièrement visible quand l'intensité solaire décroît et pendant la nuit. D'autre part, nous observons une variation des concentrations en Hg(0) dans l'air des

premières couches de neige en phase avec les variations du rayonnement solaire. Cette production résulte de la réduction photochimique de complexes de mercure divalent présents dans la neige. Il peut s'agir, soit d'une photodissociation, soit d'une réduction effectuée par l'intermédiaire d'un composé produit photochimiquement, soit d'une combinaison des deux phénomènes. Sans que cela soit réellement tranché, les réducteurs potentiels ou en tout cas les précurseurs à ces réducteurs pourraient être le radical hydroperoxyde HO_2 (Dommergue *et al.*, 2003c), H_2O_2 (Lahoutifard *et al.*, 2005), des sulfites (Munthe *et al.*, 1991; Van Loon *et al.*, 2000), l'acide oxalique (Gardfeldt et Jonsson, 2003), ou finalement la présence de matière organique susceptible de donner des électrons (Zhang et Lindberg, 2001; Zhang, 2006). La plupart des hypothèses sont calquées sur des observations ou des expérimentations en phase aqueuse. La neige, bien que contenant de l'eau, ne saurait être totalement traitée comme une phase liquide, mais bien une phase hétérogène aux surfaces réactionnelles fluctuantes en raison du métamorphisme et soumises à des échanges gazeux complexes et dynamiques. Les phénomènes décrits sur le terrain seront ensuite reproduits en laboratoire en utilisant une chambre expérimentale contenant des neiges collectées de différentes origines (Dommergue *et al.*, 2007). Quelque soit l'origine de la neige utilisée, nous pouvons en conclure qu'elle émet du $\text{Hg}(0)$ dès la présence de lumière solaire. Cette émission est forcée en présence de rayonnement UVB, et semble insensible aux changements de température.

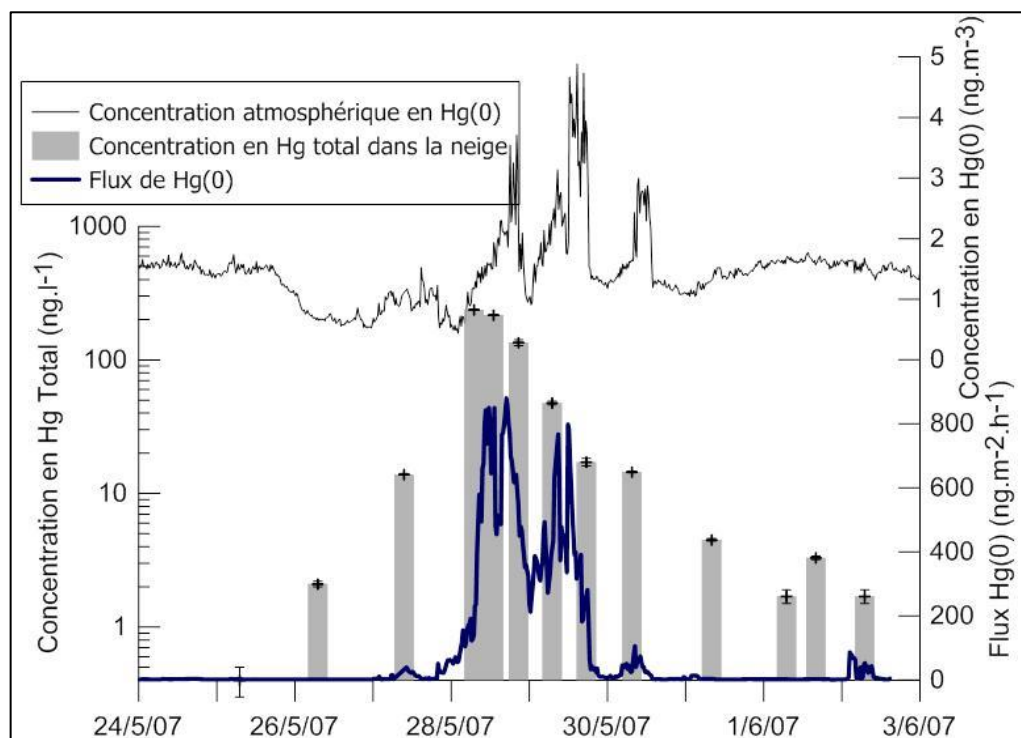


Figure 7 Devenir du Hg(II) déposé sur la neige par un AMDE en 2007 à Ny-Ålesund au Svalbard. Les concentrations en Hg (II) dans la neige de surface sont représentées par les barres grises en échelle logarithmique. Le flux en Hg(0) est mesuré avec une chambre à flux, les concentrations atmosphériques sont mesurées à 2 mètres au-dessus de la surface de neige.

Au final, du fait de cette réactivité, les dépôts de Hg effectués par les AMDE sont pour une grande partie réémis vers l'atmosphère. En 2007, en Arctique nous montrons que dans les 3 jours qui suivent les dépôts de Hg sur le manteau neigeux (concentrations multipliées par 100 en quelques heures), 99% du mercure divalent déposé n'est plus présent dans la couche de surface (Dommergue *et al.*, 2010a). Une partie est alors stockée ou transférée dans d'autres couches du manteau, mais une grande fraction est réémise vers l'atmosphère sous forme de Hg(0) comme l'atteste les flux impressionnants mesurés (Figure 7, page précédente). Par ailleurs, les concentrations atmosphériques en Hg(0) à 2 m du sol sont influencées avec des valeurs multipliées par 4.

Ces phénomènes de réémission pourraient définitivement écarter les AMDE comme source de Hg pour les écosystèmes arctiques. Pourtant, cet apport brutal de mercure, même sur une courte durée, peut avoir une incidence, car nous ignorons les cinétiques chimiques ou métaboliques conduisant à sa transformation en espèce accessible aux êtres vivants. En outre, une partie est transférée verticalement en profondeur inaccessible aux transformations photochimiques. Par ailleurs, il n'est pas rare que le Hg déposé soit enfoui par une couche de neige fraîche ou soufflée par le vent qui empêchera toute réaction photochimique et préservera, pendant un temps jusqu'à la fonte, les fortes concentrations présentes dans le manteau (Dommergue *et al.*, 2010a).

2. Le rôle de la fonte saisonnière

La fonte est un événement important en Arctique pour le transfert du contenu des manteaux neigeux vers les écosystèmes aquatiques et terrestres. La fonte est également un moment particulier où des transferts d'eau liquide existent dans le manteau neigeux changeant brutalement la photochimie, la réactivité, la microbiologie de ce milieu. L'écosystème arctique est par ailleurs en transition, et en plein développement suite au soleil permanent, aux températures plus clémentes. C'est donc une période de forte activité biologique (développement végétal, bloom phytoplanctonique) et de transferts de matières organiques.

Dans une étude en 2002, nous montrons que le début de la fonte coïncide avec un pic de production de Hg(0) dans le manteau neigeux (Dommergue *et al.*, 2003b). Deux explications sont alors proposées : une expulsion de Hg(0) présent sur les cristaux ou dans les cristaux de neige et une photoréduction de Hg(II) expulsé de la neige fondante. Deux de nos études en laboratoire montrent que ce n'est pas tant l'accroissement de la température qui joue un rôle mais plutôt la présence d'eau liquide qui, par sa présence dans une fine couche autour des grains de neige, agirait comme un réacteur concentrant les solutés expulsés des grains (Dommergue *et al.*,

2007; Fain *et al.*, 2007). Une étude récente en laboratoire pointe le fait que le métamorphisme de la neige fondante aura une influence sur les flux de Hg(0) sans que cela soit quantifiable (Mann *et al.*, 2011). Nos conclusions, quant à elles, montrent que ces flux de Hg(0), étant donné leur faible durée, auront un impact limité sur le budget final en Hg du manteau neigeux.

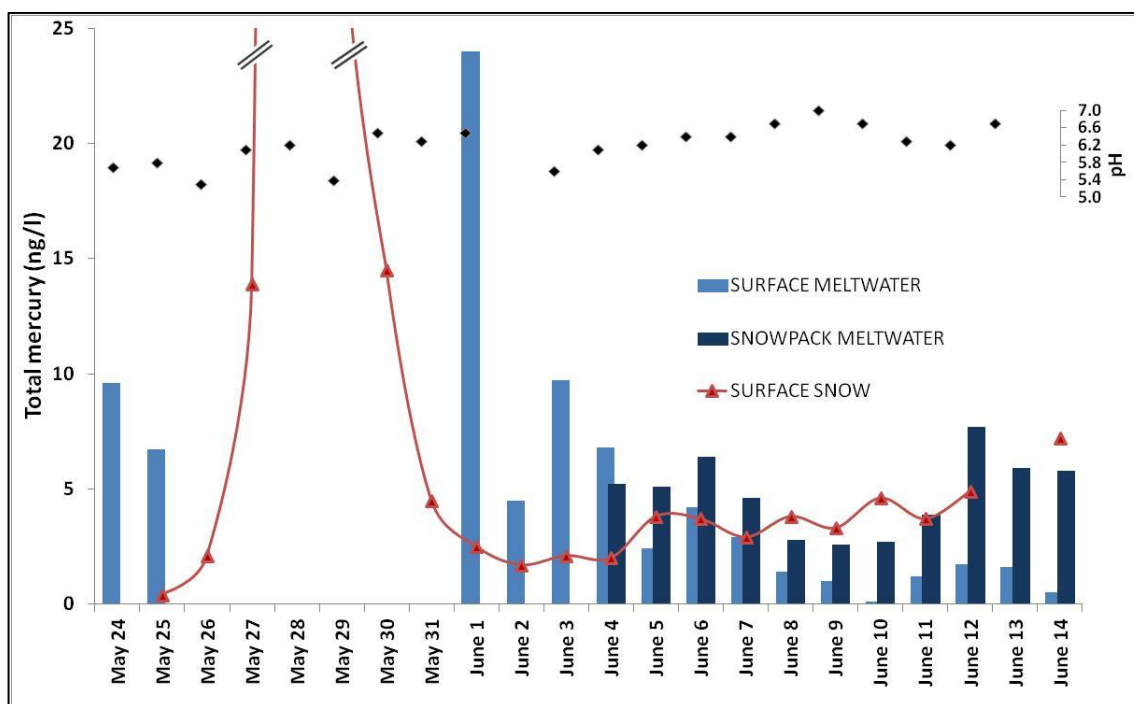


Figure 8a Incidence de la fonte arctique sur les espèces du Hg à Ny-Ålesund en 2007: Hg(II) total (THg=totalité des espèces divalentes de Hg) dans l'eau de fonte de surface (barres gris foncé), de fond de manteau neigeux (barres gris clair) et dans la neige de surface (courbe noire).

Deux études successives en 2007 et 2008 nous ont permis de travailler sur la phase neige/eau du manteau neigeux à la fonte au printemps. Il est établi que la fonte des neiges est à l'origine d'un *pulse* ionique (Colbeck, 1981), c'est-à-dire une expulsion brutale de solutés vers les eaux de fontes. Dès la première élution – plus pratiquement dès que l'on est en mesure de collecter de l'eau – 80% environ des solutés sont expulsés de la neige (Tranter *et al.*, 1986; Kuhn, 2001). Les ions les plus solubles seront d'abord élués (Colbeck, 1981; Meyer *et al.*, 2009) suivis par les espèces à plus faible solubilité, des molécules organiques apolaires par exemple (Meyer *et al.*, 2006). L'étude conduite en 2007 à Ny-Ålesund (Dommergue *et al.*, 2010a) montre que le mercure total¹⁷ est rapidement expulsé de la neige, en même temps que les acides forts (Figure a, ci-dessus). Vers la fin de vie du manteau neigeux, la libération de Hg dans l'eau de fonte devient très faible, et la fraction restante dans le manteau neigeux ($\sim 4 \text{ ng.l}^{-1}$) est peu

¹⁷ Le mercure total noté parfois THg consiste en la somme de toutes les espèces divalentes du mercure présentes dans l'échantillon fondu. Cette mesure est obtenue par digestion de l'échantillon avec un oxydant puissant, puis par réduction complète par SnCl_2 .

soluble est probablement associée aux particules connues pour être éluées en toute fin de fonte (Hodgkins *et al.*, 1998; Meyer *et al.*, 2006)

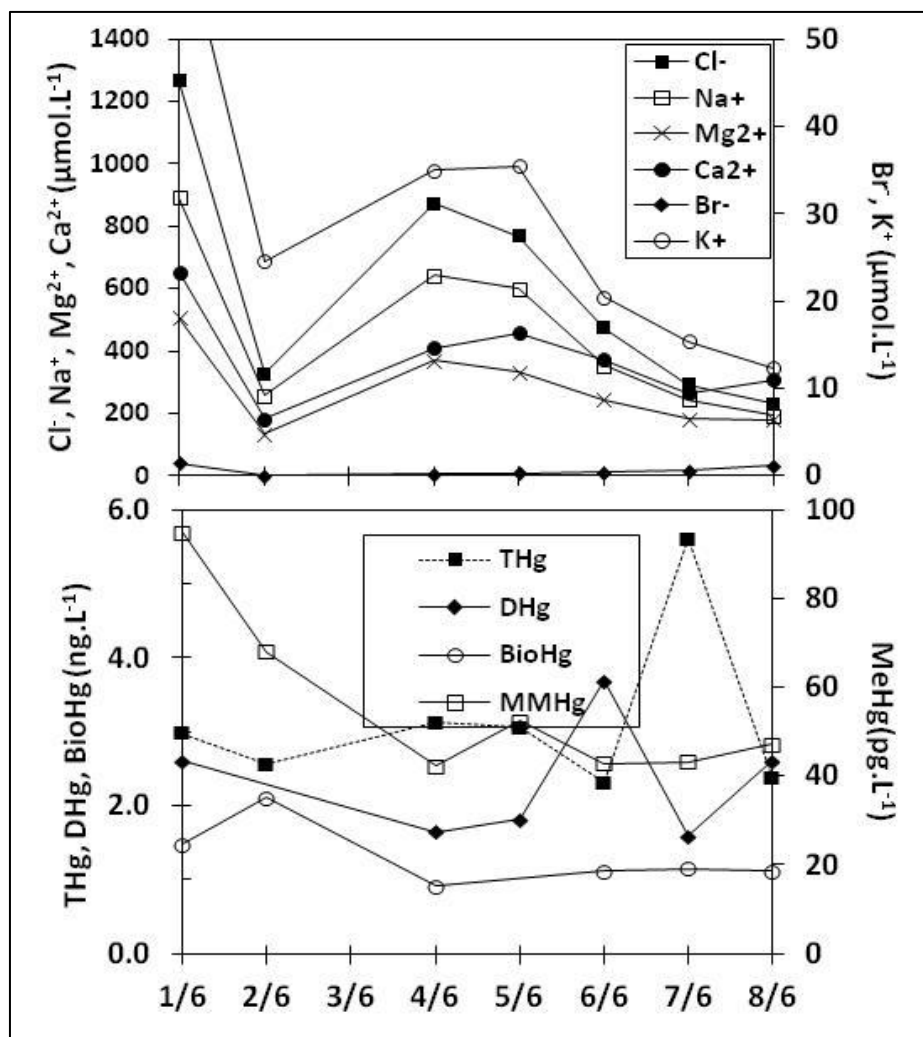


Figure 10b Incidence de la fonte arctique sur les espèces du Hg à Ny-Ålesund en 2008. Courbes d'éluion des ions majeurs et de la spéciation du Hg dans l'eau de fonte. DHg est le Hg dissous (échantillon filtré), BioHg désigne le Hg dit biodisponible (*cf.* section suivante), et MeHg désigne le monométhylmercure.

La deuxième étude plus complète en terme de spéciation montre des concentrations élevées en espèces ioniques (Larose *et al.*, 2010b)* mais le *pulse* a été vraisemblablement non mesuré et nous avons enregistré sa toute fin (Figure b ci-dessus). Le monométhylmercure (MeHg) se retrouve élué préférentiellement, suivi par la fraction la plus labile, et finalement la fraction dissoute. La fraction restante éluée en toute fin sera probablement associée à des particules insolubles. Nous observons que l'eau de fonte se retrouve influencée par le sol, à travers des échanges verticaux (Williams *et al.*, 2009) ou des dégels précoces du sol comme le témoignent les enrichissements des rapports Mg/Cl, K/Cl, et Ca/Cl mesurés.

En 2007, dans une tentative de faire un bilan sur le bassin hydrologique du fjord à proximité duquel nous faisons nos études, nous avons échantillonné les rivières d'eau de fonte issues des manteaux neigeux (THg=(3,5±1,9) ng.l⁻¹, n=13), des glaciers avoisinants (THg=(2,2±1,1) ng.l⁻¹, n=7). Cette estimation grossière montrent que 1,5-3,6 kg de mercure sont rejetées par la fonte dans ce fjord, ce qui fourni une contribution annuelle entre 8 et 21 % du réservoir du fjord (Dommergue *et al.*, 2010a). Si l'on devait replacer cette étude dans un contexte beaucoup plus large, l'océan Arctique recevrait par le biais des sources atmosphériques, des fleuves et rivières, des courants océaniques environ 200 t de mercure par an (Outridge *et al.*, 2008; AMAP, 2011).

3. Les manteaux neigeux sont-ils une source de Hg susceptible de pénétrer les biocénoses ?

Que ce soit en région polaire ou bien dans d'autres régions de la planète, les connaissances sont limitées par nos difficultés à appréhender l'origine et la nature des dépôts atmosphériques de mercure. Quel lien existe-t-il entre les dépôts atmosphériques de mercure et le poisson/mammifère de fin de chaîne alimentaire contenant du méthylmercure ? Nos connaissances des processus conduisant à une « toxification accrue » du mercure et sa pénétration dans la chaîne alimentaire restent donc imparfaites. Deux formes du mercure sont alors particulièrement intéressantes à étudier : le monométhylmercure (MeHg) et le mercure biodisponible (BioHg).

3.1. Le cas du mercure biodisponible, première étape d'une pénétration

La biodisponibilité d'une espèce chimique est cruciale dans les facteurs d'étude de la toxicité d'un métal comme le mercure, car de nombreux processus de *toxification* par méthylation ou de détoxification par réduction sont catalysés par des réactions enzymatiques ayant lieu dans le cytoplasme de cellules bactériennes (Golding *et al.*, 2007). Le mercure biodisponible n'est pas une espèce chimique définie, mais rassemble les espèces divalentes de mercure susceptibles de franchir une membrane lipidique cellulaire. Il s'agit donc des espèces qui se retrouveraient dans le premier maillon d'une chaîne alimentaire, des bactéries par exemple. En laboratoire, les études sur la biodisponibilité (Gutknecht, 1981; Barkay *et al.*, 1997) révèlent des comportements différents selon la spéciation des complexes mercuriels, le pH ou les quantités de chlorure, à la fois en milieu aérobie ou anaérobie. En milieu environnemental, il a été possible de doser le mercure biodisponible grâce à l'arrivée de capteurs biologiques : les biocapteurs (Rasmussen *et al.*, 2000; Petanen et Romantschuk, 2002). Ils mettent en jeu un micro-organisme bactérien hôte contenant un plasmide composé d'une partie détectant la présence de mercure (gènes de résistance au mercure) et d'une partie

appelée rapporteur (tout ou partie des gènes impliqués dans l'émission de bioluminescence) qui va réagir à la présence de mercure biodisponible. Le mercure entrant dans les cellules de ces bactéries transformées est ainsi détecté par l'émission de photons, en quantité mesurable à l'aide d'un luminomètre. La quantité de lumière émise est proportionnelle à la quantité de mercure entrant dans la cellule, ce qui permet d'en estimer la concentration dans le milieu, même à des niveaux très faibles, la sensibilité étant de l'ordre du picomolaire pour les plus récentes générations de biocapteurs (Omura *et al.*, 2004) mais de l'ordre du nano-molaire pour les plus anciennes. Bien que couramment utilisé sur des milieux concentrés tels que les sols, les eaux polluées (Selifonova *et al.*, 1993), les études sont rarissimes en milieu aqueux à des niveaux de concentrations qui nous intéressent. Seule l'étude de Scott (2001), relayée par l'article de Lindberg *et al.* (2002), rapporte des mesures du taux de mercure biodisponible dans la neige.

Nous avons mis au point un biocapteur opérationnel en milieu environnemental à faible concentration de mercure. Cet outil appliqué en région polaire permet pour la première fois de suivre les concentrations en BioHg dans la neige de surface (Larose *et al.*, 2011)*. Sur notre campagne de 2 mois en 2008 à Ny-Ålesund (Figure 9, page suivante), nous observons que BioHg varie entre des valeurs inférieures à notre limite de détection ($0,5 \text{ ng.l}^{-1}$) et des valeurs de l'ordre de $16,2 \text{ ng.l}^{-1}$. Alors que la spéciation théorique de notre neige prévoit une abondance de complexes mercuriels chlorés connus pour leur biodisponibilité (Gutknecht, 1981; Barkay *et al.*, 1997), la biodisponibilité du mercure dans nos échantillons n'est pas totale en raison des trop fortes concentrations en chlorures ou de la présence de mercure associé à des particules. Une corrélation ($p < 0,0001$) existe entre les valeurs de THg et BioHg suggérant que BioHg dépend des processus atmosphériques de dépôts. Tout comme pour les observations sur le mercure total, une fraction est photosensible et perdue des couches de surface. Par ailleurs, les enrichissements présents en surface sont souvent suivis d'enrichissement de la couche du fond de manteau neigeux. Cette couche de fond semble affectée par le métamorphisme de la neige et également par la présence d'eau liquide (en toute fin de saison) qui remobilisera de façon plus active les composés les plus labiles tels que le BioHg.

Venons-en maintenant aux phénomènes des AMDE et de leur influence sur les apports en mercure « assimilable » par les bactéries. Clairement, ils sont à l'origine des plus fortes concentrations en BioHg mesurées. Maintenant, la fraction de BioHg ne représente que 20% du mercure divalent total déposé (Figure 9c). En cause probablement, la prédominance de mercure particulaire atmosphérique (non biodisponible *a priori*) déposé lors de ces événements. *A contrario* la neige fraîche est caractérisée par des rapports BioHg/THg de 60 à 100%. La précipitation semble donc être une source constante de BioHg, ce qui aurait des conséquences importantes sur les

dépôts en Arctique de mercure accessible aux êtres vivants. Si l'on s'autorise à étendre cette étude de 2 mois à l'ensemble de l'Arctique (et dans l'expectative de nouvelles étu-

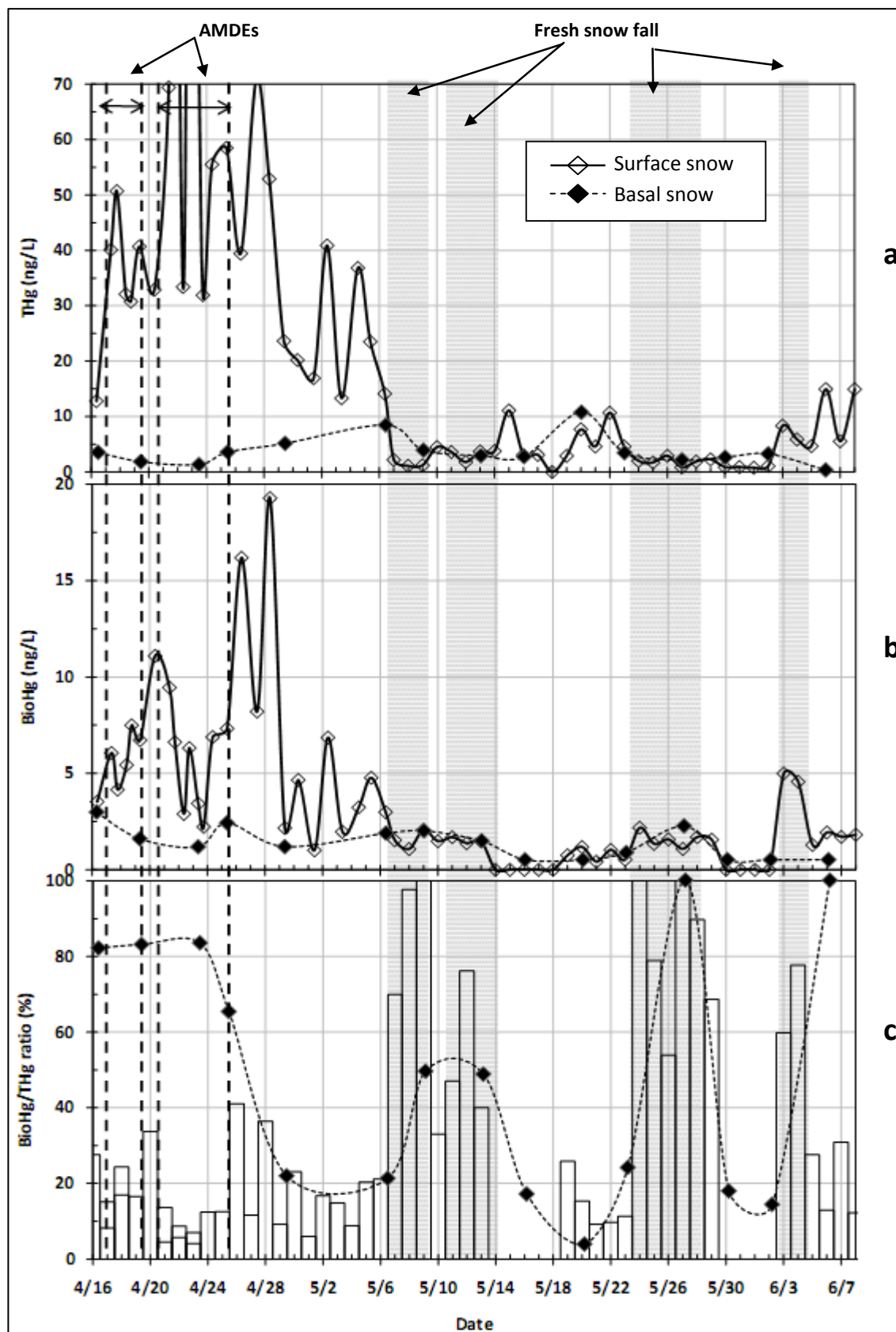


Figure 9 Spéciation biodisponible du Hg dans la neige à Ny-Ålesund. (a) THg mesuré en surface et au bas du manteau neigeux ; (b) Hg biodisponible en surface et au bas du manteau neigeux (non mesuré entre les 14 et 18 mai et le 30 mai et 2 juin. (c) Rapport BioHg sur THg calculé dans la neige de surface et de bas du manteau neigeux (Larose *et al.*, 2011).

des sur d'autres sites et à différentes saisons), les AMDE représenteraient une source potentielle de 20 tonnes de BioHg par an, alors que les dépôts humides seraient en mesure d'apporter entre 135 et 225 t de BioHg par an.

3.1. Les manteaux neigeux sont-ils un lieu de formation ou de stockage de méthylmercure ?

Les manteaux neigeux reçoivent donc une fraction *a priori* assimilable par des microorganismes. Est-ce que cette fraction a vocation à être méthylée et peut conduire au méthylmercure (MeHg), une neurotoxine puissante, aux fortes capacités de bioaccumulation et de bioamplification ? La méthylation du mercure en conditions anaérobies par des microorganismes est connue depuis une quarantaine d'années (Jensen et Jernelov, 1969) et le rôle de bactéries sulfato-réductrices dans la méthylation en milieu anoxique sédimentaire l'est depuis 30 ans (Compeau et Bartha, 1985). Très récemment la possibilité de méthylation par des bactéries ferro-réductrices a été évoquée (Fleming *et al.*, 2006). Pourtant des voies de méthylation abiotiques existent même si elles semblent être en lien ou dépendantes de produits d'origine biologique telles que des matières organiques dissoutes (Weber, 1993; Siciliano *et al.*, 2005). Des formations de méthylmercure ont également été documentées dans des bassins versants, sols et cours d'eaux de toundras (Loseto *et al.*, 2004a; Loseto *et al.*, 2004b; St. Louis *et al.*, 2005).

Les observations dans l'environnement suggèrent non pas une mais plusieurs voies de production de méthylmercure : 1) une source atmosphérique, provenant d'une production phytoplanktonique de diméthylmercure dans la colonne d'eau (Pongratz et Heumann, 1999) libéré vers l'atmosphère, photodégradé en monométhylmercure (Niki *et al.*, 1983a; Niki *et al.*, 1983b) et déposé sur les surfaces environnementales; 2) des processus de méthylation dans des milieux aérobies, la neige par exemple, en raison d'une présence importante de microorganismes aux périodes de fontes (Amato *et al.*, 2007) ou lors de réactions photochimiques (Siciliano *et al.*, 2005) en présence de matière organique ; 3) une production chimique purement atmosphérique faisant intervenir des complexes divalent de mercure et des agents de méthylation non identifiés (Hammerschmidt *et al.*, 2007).

La campagne de 2007 à Ny-Ålesund nous permet d'identifier du MeHg dans la neige de surface et dans les eaux de surfaces du fjord tout proche. Nous observons des concentrations en MeHg supérieures à 100 pg.l⁻¹ coïncidant avec le début de la fonte saisonnière, le *bloom* planctonique observé dans une autre étude (Narcy *et al.*, 2009), et des précipitations sous forme de neige ou bien de pluie (Dommergue *et al.*, 2010a). S'agit-il donc d'un dépôt humide de MeHg transporté depuis le fjord (et issu de l'activité planctonique) ou bien transporté sur une plus grande distance ? Nous ne

saurons le dire. Sur la base de ces résultats préliminaires, la campagne 2008 sur le même site avait entre autres objectifs la motivation d'aller plus loin dans l'étude de l'origine du méthylmercure présent dans la neige.

Nos résultats de 2008 (Larose *et al.*, 2010b)* montrent une corrélation significative entre BioHg et MeHg dans la neige suggérant dans une première approche triviale qu'une fraction de BioHg est en mesure de conduire au MeHg. Peut-on alors décemment penser à des processus de méthylation biotique dans la neige ? Des bactéries ont été isolées dans le manteau neigeux arctique (Amato *et al.*, 2007) et il est prouvé qu'une activité microbienne existe jusqu'à des températures de -20°C (Christner, 2002). Poulain *et al.* (2007) détectent des produits de transcription et des gènes de résistances au Hg (*merA*) dans des échantillons de biofilms arctiques. Plus récemment, des bactéries résistantes au Hg sont caractérisées dans la neige arctique au Groenland (Møller *et al.*, 2011). Tous ces éléments sont autant d'arguments montrant que les microorganismes sont en mesure de jouer un rôle dans la transformation du mercure dans l'environnement arctique.

Peut-on alors inclure le manteau neigeux dans cet environnement ? Une étude effectuée dans la neige subarctique montre un accroissement simultané du ratio MeHg/THg et du nombre de bactéries (Constant *et al.*, 2007). Les auteurs évoquent la possibilité d'une formation de MeHg dans la neige bien que l'absence de bactérie sulfato-réductrice soit constatée. La méthylation du Hg est aujourd'hui connue pour être associée au métabolisme du soufre et du fer (Fleming *et al.*, 2006; Kerin *et al.*, 2006). Auparavant, les recherches sur les mécanismes de méthylation se sont intéressées aux sédiments anoxiques (Compeau et Bartha, 1985; Berman *et al.*, 1990), puis rapidement dirigées vers les organismes anaérobies tels que les bactéries sulfato-réductrices. Chez *Desulfovibrio desulfuricans*, il a été proposé, dans une étude utilisant des mesures d'activités enzymatiques et un marquage du carbone, que la méthylation impliquait les mécanismes métaboliques du tétrahydrofolate (THF) (Choi *et al.*, 1994). Les auteurs suggèrent qu'un groupement méthyle de $\text{CH}_3\text{-THF}$ est transféré *via* la méthylecobalamine par des mécanismes enzymatiques. En tout état de cause, le manteau neigeux étant un milieu oxygène à l'échelle macroscopique, il nous faut aller puiser vers d'autres organismes, aérobies ceux-là, permettant de méthyler le mercure.

Nos échantillons montrent une corrélation ($r^2 = 0,45$, $p = 0,0022$, $n = 18$) frappante avec le MSA¹⁸, sous-produit du DMSP¹⁹ et molécule d'importance dans le cycle du soufre marin (Kiene *et al.*, 2000). Il existe plusieurs voies de métabolisme du DMSP, l'une implique un clivage enzymatique produisant le DMS, d'autres une série de déméthylation et déméthiolation produisant du méthylthiol (MeSH) dans les cellules microbiennes (Figure 10). MeSH pourra conduire au DMS par transméthylation enzymatique (Bentley et Chasteen, 2004). La déméthylation initiale (étape 2 sur la Figure 10) et peut-être la seconde ont été démontrées comme étant dépendantes de THF et catalysées par une enzyme amino-méthyl-transférase chez des bactéries aérobies (Reisch *et al.*, 2008). Il existe donc des similarités frappantes entre la méthylation du mercure anaérobie et les mécanismes précédents. Nous pensons qu'il

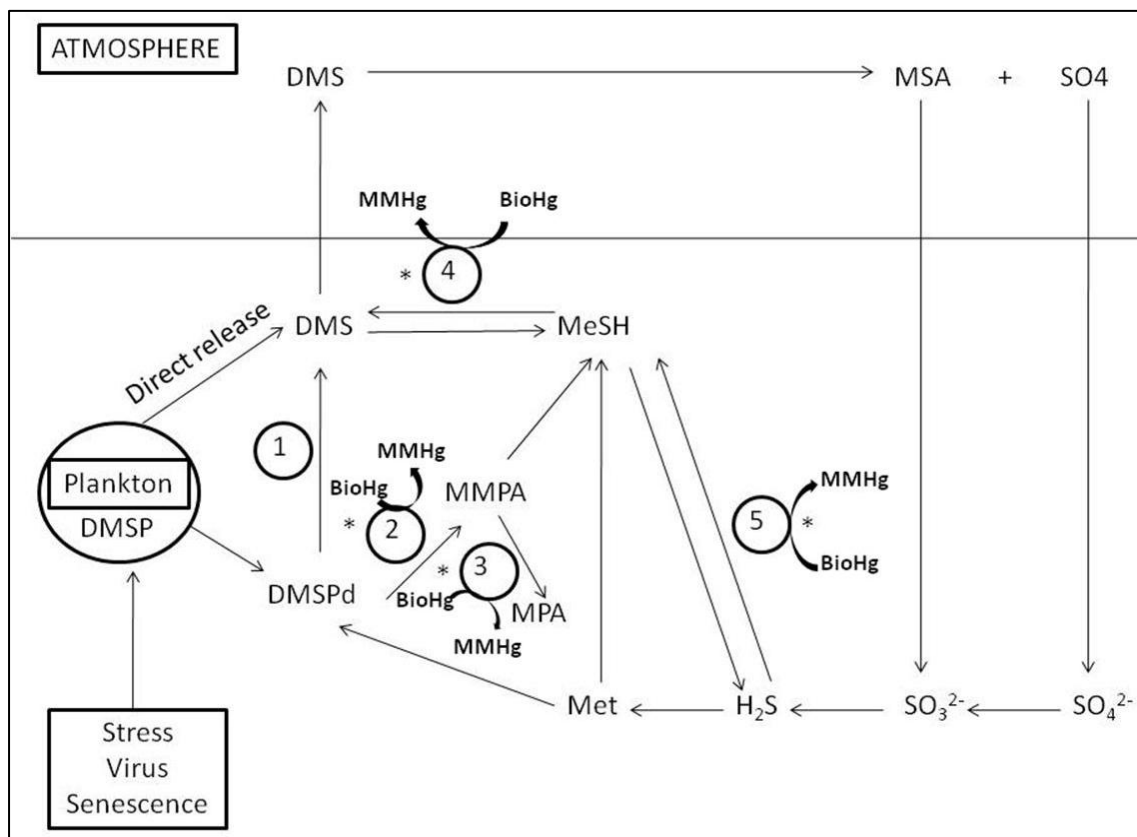


Figure 10 Cycle du soufre simplifié et limité aux transformations biochimiques susceptibles d'impliquer Hg. 1. Enzyme DMSP-lyase 2. Déméthylation du DMSP dissous 3. Déméthylation de la MMPA (3-méthiolpropionate) en MPA (3-mercaptopropionate) 4 et 5. Transméthylations enzymatiques. Les étoiles symbolisent les étapes pendant lesquelles un groupe méthyle peut être transféré au BioHg pour conduire au MeHg (modifié après Bentley et Chasteen (2004)).

¹⁸ Acide méthylsulfonique

¹⁹ Diméthylsulfoniopropionate

est possible qu'une fraction de mercure biodisponible soit méthylée dans la cellule par des organismes aérobies capables de déméthyliser ou de métaboliser le DMSP. Pas moins de quatre étapes de transferts de méthyle sont alors possibles (Figure 10), où le mercure biodisponible pourrait accepter, dans une certaine mesure, un groupe méthyle. BioHg étant négativement corrélé au MSA, cela renforce un peu plus l'implication du DMSP (ou un autre produit dans le métabolisme de cette molécule) dans la méthylation du mercure. Par ailleurs, ni MeHg ni BioHg ne présentent de lien avec l'acide glutarique, composé d'origine marine biogénique. Enfin, si la méthylation a toujours été supposée comme anaérobie en milieu océanique, des études récentes renforcent l'hypothèse sérieuse de méthylation aérobie dans la colonne d'eau (Monperrus *et al.*, 2007; Cossa *et al.*, 2009; Sunderland *et al.*, 2009). Une étude dans l'océan Arctique montre que la moitié du MeHg mesuré serait issue de méthylation dans la colonne d'eau (Lehnherr *et al.*, 2011).

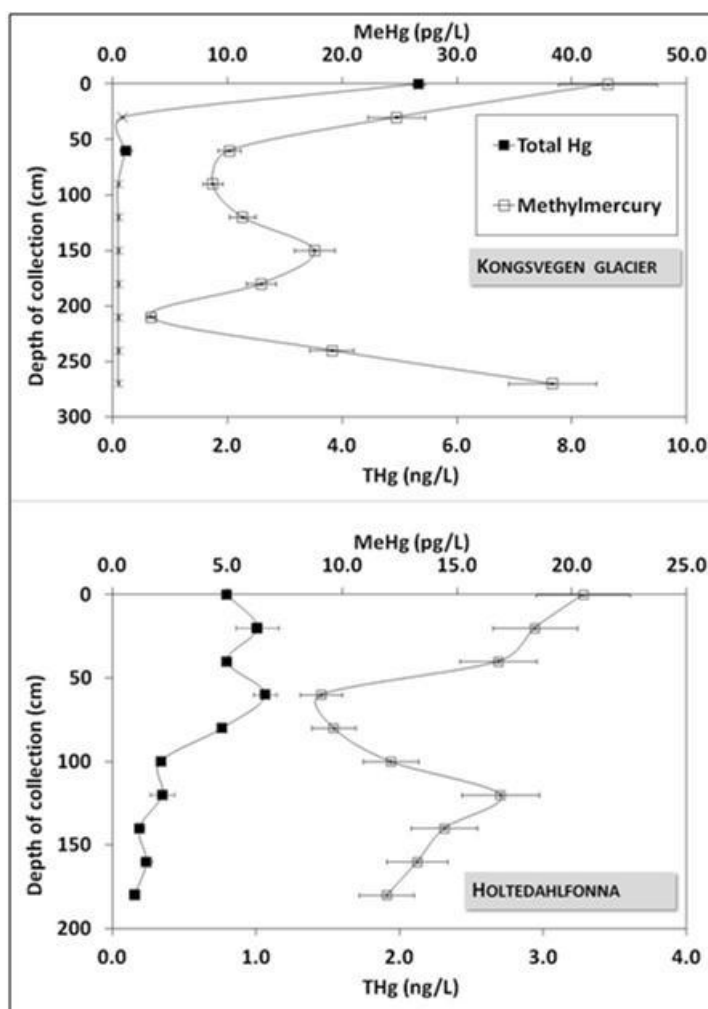


Figure 11 Mesures de mercure total et méthylmercure effectuées dans les premiers mètres de neige de deux glaciers au Svalbard en avril et mai 2008. Le sommet du glacier Kongsvegen où le puits a été creusé est situé à 40 km du fjord et à 670 m d'altitude. Ce glacier s'écoule dans le fjord dans lequel et près duquel les études de neige et d'eau ont été conduites. Le glacier Holtedahlfonna est situé à 40 km du fjord et à 1173 m d'altitude. Chaque puits représente la couche hivernale précédente seulement. Les croix symbolisent les mesures sous les limites instrumentales de détection.

La méthylation se déroule-t-elle dans le manteau neigeux, dans la colonne d'eau du fjord tout proche, ou dans les deux milieux? Cette question reste ouverte, mais nous pensons que la méthylation requiert

des substrats impliquant le DMSP. Cependant, nous ne pouvons ignorer les données recueillies dans deux puits de neiges échantillonnés sur les glaciers à une quarantaine de km au cours du même printemps (Figure 11). L'influence du fjord y est bien moindre que sur notre site de collecte de neige (clairement montré par les espèces

majeures ioniques). Les concentrations en MeHg sont supérieures à la moyenne des eaux de surface de fjord collectées ($10 \pm 4 \text{ pg.l}^{-1}$) et des échantillons de neige au niveau de la mer (en excluant le pic de fin mai). BioHg et MSA sont généralement sous les limites de détection de nos instruments, excluant *de facto* le mécanisme biotique évoqué précédemment. Les niveaux en THg sont également bas, et il n'existe pas de lien entre THg ou MeHg et les concentrations en chlorure suggérant des apports de MeHg par des aérosols marins tel que proposé par Constant *et al.* (2007). Nos mesures indiquent donc des sources alternatives : méthylation abiotique dans l'atmosphère faisant intervenir des donneurs de méthyle (acétate) en phase aqueuse (Hammerschmidt *et al.*, 2007) ou impliquant du mercure lié à des molécules organiques (Gardfeldt *et al.*, 2003), ou bien méthylation biotique notamment dans le fond du puits rassemblant les couches regelées issues de la fonte estivale de l'année précédente. Cette couche est probablement riche en microorganismes, une étude réalisée dans le même environnement l'atteste (Amato *et al.*, 2007), et la production de MeHg serait liée à une activité métabolique croissante de bactéries. Ces sources, si vérifiées, existeront en toute logique sur le site au niveau de la mer, mais seront masquées ou perturbées par la très forte influence du fjord.

Ainsi en raison de la proximité de source de DMSP, et du fait de dépôts plus important de mercure inorganique dus aux AMDE au printemps, les zones côtières arctiques pourraient donc être plus favorables à la production de méthylmercure. Par ailleurs, la fonte printanière restituerait des eaux enrichies en méthylmercure dans l'écosystème marin, cette hypothèse reste encore à être testée.

4. Etudes exploratoires de l'impact du mercure sur un écosystème et du rôle des populations microbiennes sur le cycle du mercure

Les manteaux neigeux saisonniers en Arctique sont des lieux de réactivité en interaction avec les autres réservoirs (atmosphère, sols et écosystèmes alimentés par les fontes des neiges). En raison des conditions extrêmes de températures et du manque d'eau liquide, les manteaux neigeux ont été considérés par le passé comme un milieu collectant et conservant les microorganismes transportés via l'atmosphère, ces microorganismes restant dans un état végétatif. Des études récentes montrent toutefois que les microorganismes des milieux extrêmes froids jouent un rôle sur les cycles hydrologiques, sur l'abondance et les cycles des nutriments ainsi que sur le cycle de contaminants (Tranter *et al.*, 2002; Hodson *et al.*, 2008). Dans le cas du mercure, les microorganismes sont capables de détoxifier le milieu en réduisant le mercure inorganique en mercure élémentaire gazeux, et par ailleurs sont capables de méthyler ou déméthyler le mercure inorganique (Barkay et Poulain, 2007; Poulain *et al.*, 2007).

La compréhension de la dynamique d'interactions entre les composantes biotiques et abiotiques est un pré requis si l'on veut comprendre le fonctionnement de l'écosystème dans sa globalité. Nous avons pu étudier en détail la chimie des manteaux neigeux, mais nous ignorons presque tout des communautés microbiennes y résidant et de leur rôle sur le cycle des éléments. A partir de deux échantillons de neige Arctique, nous avons montré que la biodiversité est élevée et même comparable à certains sols ou à des lacs de milieux tempérés (Larose *et al.*, 2010a)*. Alors que nous détectons la présence et des variations de BioHg et de MeHg, nous postulons que, même en faibles quantités, la présence de ces composés toxiques est en mesure d'affecter les populations.

Au cours des prochaines années, nous souhaitons effectuer des recherches plus poussées sur les interactions entre le mercure et les microorganismes vivant dans le manteau neigeux arctique, ainsi que sur l'impact de ce composé sur cet écosystème. Une partie de ces recherches est déjà intégrée dans le programme CHIMERPOL III²⁰. Bien sûr, nous n'allons pas nous improviser microbiologistes, mais nous nous entourerons de compétences aux travers de collaborations et de programmes de recherche. Dans un premier temps, j'irais séjourner une année au département de biologie de l'Université d'Ottawa où, formé et en collaboration avec A. Poulain, et soutenus par notre programme de recherche Fond France Canada Recherche (Ambassade de France au Canada), nous mettrons en œuvre des travaux sur la complémentarité des biocapteurs développés, et des études parallèles sur l'Arctique canadien et le Svalbard. Par ailleurs, le lien entre BioHg et MeHg sera étudié plus en détail dans la précipitation sous forme de pluie, en particulier au travers du programme SAMOA²¹. Enfin, un dernier programme fédérateur est le projet soumis ANR blanc/CESA ToxicMENACE²² en partenariat avec un laboratoire de chimie théorique (LPCNO), de microbiologie moléculaire (LAPM) et de génomique environnementale (AMPERE) afin de travailler sur les mécanismes de production biotique et abiotique d'espèces toxiques, leur impact et leurs interactions dans un écosystème arctique. Parmi les objectifs développés, nous évaluerons les changements d'activité métabolique des communautés dans des échantillons arctiques par séquençage d'une partie de l'ADN des communautés (ADN métagénomique). Les espèces mercurielles mesurées seront corrélées à la présence ou l'absence des espèces microbiennes et à la présence ou l'absence de gènes de fonction impliqués dans les transformations du mercure.

²⁰ CHIMERPOL III : « Dynamique de l'écosystème de la neige en zone Polaire », Institut Polaire Français-IPEV, programme 2011-2015 coordonné par T Vogel (laboratoire AMPERE, Ecole Centrale de Lyon) et co-supervisé par mes soins.

²¹ Suivi des dépôts Atmosphériques de Mercure dans l'Océan Austral (programme LEFE-CHAT 2012-2015)

²² Toxic Mercury species: sourceS, impact on and interactioNs with an ArctiC Ecosystem

Chapitre 3

Les régions polaires sont-elles des lieux pertinents d'étude du mercure atmosphérique ?

Que connaît-on du cycle atmosphérique passé du mercure ? Les premières mesures de mercure dans l'atmosphère remontent aux années 1970. Les premiers suivis continus datent du début des années 1990 et l'on peut citer deux sites majeurs : Alert (Cole et Steffen, 2010) aux très hautes latitudes du Canada et Mace Head en Irlande (Leinert *et al.*, 2012). Si l'observation est un moyen dont les bénéfices ne seront mesurables et exploitables qu'après une décennie au moins, elle ne permet pas d'accéder au passé. Les archives environnementales permettent de combler ce manque. Les carottes sédimentaires et de tourbières sont un traceur des dépôts passés en espèces mercurielles divalentes. Des mesures de mercure total dans ces matrices permettent d'évaluer l'ampleur de ces dépôts en fonction du temps. Une limite à ces études est l'existence de processus chimiques post-dépôts, susceptibles de fausser la reconstruction (Matty et Long, 1995; Biester *et al.*, 2007). En outre, la variabilité importante entre sites impose également une certaine prudence dans le traitement des résultats. Suivant la localisation du site étudié, l'information sera locale ou plus régionale. Les espèces divalentes du mercure sujettes à un dépôt rapide représentant ~50% des émissions anthropiques, les enregistrements proches des zones industrialisées retraceront donc directement l'évolution des émissions humaines locales. Des études effectuées en Europe (Roos-Barraclough *et al.*, 2002; Bindler, 2003) ou en Amérique du Nord (Engstrom et Swain, 1997; Pirrone *et al.*, 1998) font apparaître des accumulations maximales de Hg entre 1950 et 1970. Les niveaux sont ensuite décroissants en accord avec les estimations de variations d'émissions dans les régions considérées. Lorsque l'on s'intéresse à des sites éloignés des zones d'influence anthropique, on obtient un signal qui nous renseignera sur l'évolution régionale du réservoir atmosphérique. La plupart des enregistrements dans l'hémisphère nord retracent une croissance lente et progressive depuis les époques préindustrielles, avec un taux d'accumulation en espèces mercurielles multiplié par un facteur deux à quatre (Engstrom et Swain, 1997; Lamborg *et al.*, 2002a; Lamborg *et al.*, 2002b). Une hypothèse probable pour expliquer cette augmentation serait un transport à longue distance depuis les régions industrialisées.

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 anthropiques de celles revêtant un caractère plus global. Schuster *et al.* (2002) ont

étudié le glacier de Freemont (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 fait également apparaître les phénomènes naturels d'éruptions volcaniques 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 archives des régions polaires vont au contraire être des lieux plus préservés de cette influence anthropique locale ou régionale. Deux études de la neige du névé de Summit au Groenland montrent des diminutions des concentrations en mercure divalent d'un facteur 1,7 entre 1950-1965 et 1980 et d'un facteur 1,5 entre 1989 et 2001 respectivement (Boutron *et al.*, 1998; Mann *et al.*, 2005). Ces études doivent être prises avec prudence en raison des méthodes de collecte et d'analyse. Vandal *et al.* (1993) mesurent le mercure réductible dans la carotte de glace extraite à Dôme C en Antarctique de l'Est sur des échelles de temps très différentes (34000 ans ici). Plus récemment, Jitaru *et al.* (2009) montrent 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.

L'étude des sédiments lacustres, des tourbières, et des glaces a mis en évidence une augmentation des taux de dépôt en espèces mercurielles divalentes d'un facteur trois à cinq depuis le début de la révolution industrielle. Cette augmentation, liée aux émissions anthropiques, a permis de contraindre par des modèles l'évolution du cycle biogéochimique du mercure depuis 150 ans (Mason et Sheu, 2002; Sunderland et Mason, 2007). Elle est cependant insuffisante pour caractériser en détail le réservoir atmosphérique et sa composition. Ce réservoir naturel, extrêmement sensible aux perturbations anthropiques, est composé très majoritairement de mercure élémentaire gazeux, et il est encore impossible de relier à une échelle planétaire dépôt en Hg(II) et concentration atmosphérique en Hg(0). Une meilleure compréhension de l'impact humain sur le cycle du mercure exige une meilleure connaissance de la réponse de l'atmosphère à ces perturbations anthropiques. Tout particulièrement, il faut aujourd'hui réussir à mieux contraindre pour ces dernières décennies l'évolution du contenu atmosphérique en mercure sous sa forme majoritaire Hg(0).

En réponse à cette nécessité, il existe aujourd'hui une archive naturelle qui n'a jamais été utilisée pour l'étude du cycle du mercure : l'air piégé dans le névé et la glace polaire. Le Laboratoire de Glaciologie et Géophysique de l'Environnement a construit sa renommée sur l'étude du climat et de la composition chimique des atmosphères passées en étudiant les gaz et les composés dissous dans les archives naturelles que sont les carottes de glace forées par exemple sur les calottes groenlandaises et antarctiques. Comment ne pas appliquer ce savoir-faire à l'étude du cycle du mercure

sur des échelles de temps passées ? Le mercure, polluant dit planétaire, avec un temps de vie pour sa forme élémentaire permettant un transport à l'échelle hémisphérique, se prête bien, au premier abord, à des études dans les archives.

On peut faire le *distinguo* entre deux milieux : le névé et la glace (Figure 12). Dans la glace, les informations chimiques existent sous phase solide par l'analyse de la glace elle-même, mais également sous phase gazeuse. La glace profonde piège l'air atmosphérique sous forme de bulles. L'extraction de l'air contenu dans ces bulles a permis notamment la reconstruction des concentrations atmosphériques passées en CO₂ et en méthane sur les derniers 800 000 ans.

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 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.

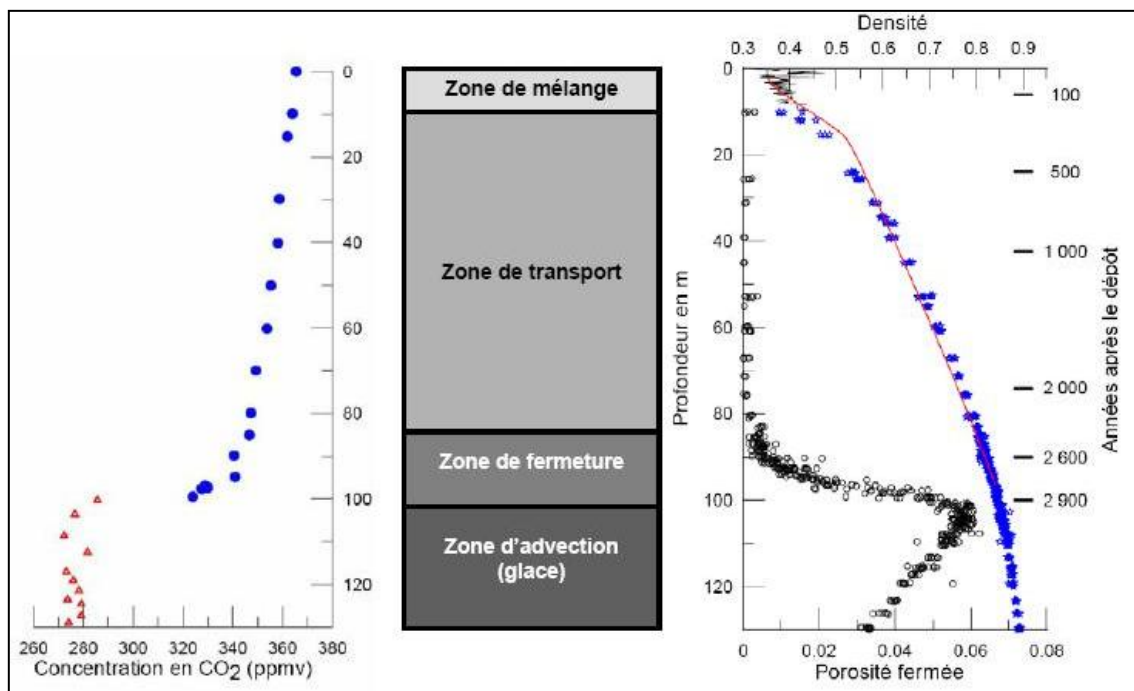


Figure 12 Description schématique de la structure du névé illustrée par les évolutions en profondeur de la densité, de la porosité fermée et des concentrations en CO₂. Exemple du site de Vostok, Antarctique (source : J.-M. Barnola).

En s'appuyant sur les connaissances et les savoir-faire du laboratoire, tout un pan de nos recherches s'est dirigé vers l'étude des névés et glaces du Groenland puis de l'Antarctique pour tenter de reconstruire les concentrations atmosphériques passées en Hg(0).

1. L'étude du névé de Summit : reconstruction des soixante dernières années d'évolution du mercure atmosphérique gazeux

La technique de mesure adaptée de celle utilisée pour le CO₂ est décrite en détail dans l'Annexe C. Les modifications sont cependant nombreuses afin de régler les problèmes de contamination des matériaux et de garantir la fiabilité des mesures. La première étape consiste à forer le névé à la profondeur souhaitée. Pour ce faire, un carottier mécanique est utilisé. Une fois le trou creusé, un manchon gonflable de 2 à 3 mètres de long y est introduit. Celui-ci est parcouru par diverses lignes permettant de le gonfler, et de prélever l'air au fond du névé. 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 CO₂. Après ce temps, l'air extrait à la profondeur considérée est soit stocké soit analysé en ligne, ce que nous avons choisi de faire, par un instrument Tekran 2537.

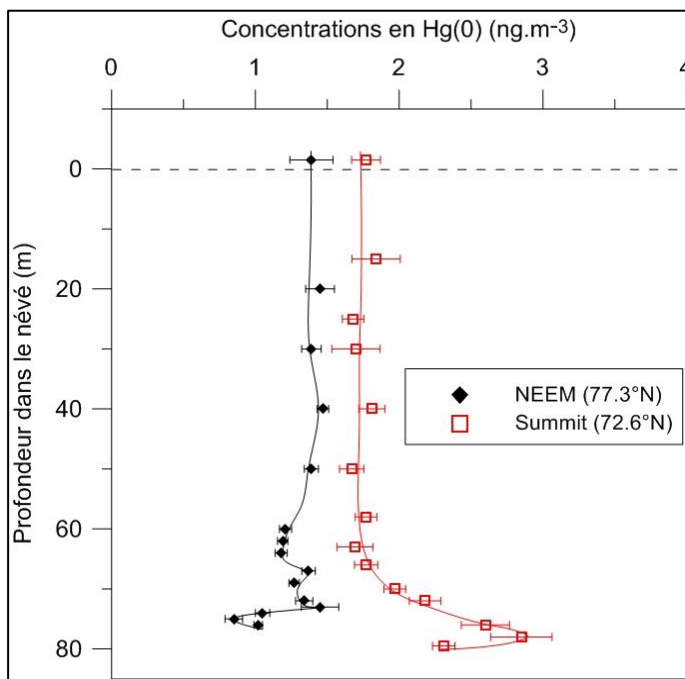
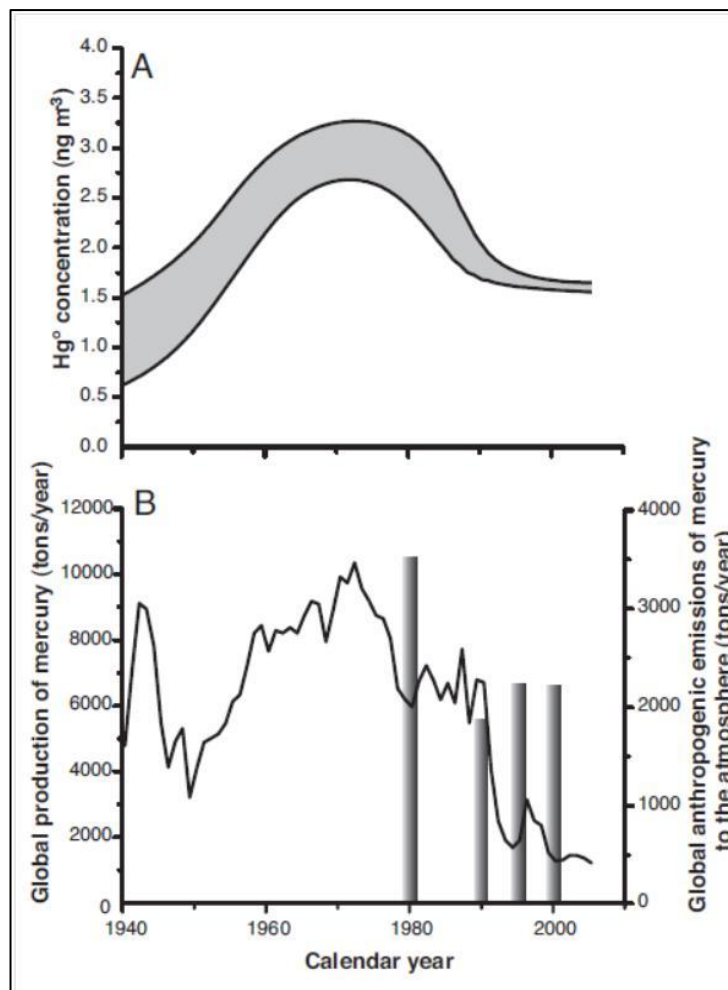


Figure 13 Profils de concentrations en Hg(0) obtenus dans l'atmosphère et le névé de Summit et NEEM au Groenland.

A Summit (*cf.* Figure 1), nous avons échantillonné l'air du névé entre 15 et 79,5 mètres sous la surface (Faïn *et al.*, 2009)*. Les mesures sont présentées sur la Figure 13. Afin de déduire les teneurs atmosphériques passées, nous avons utilisé un modèle 1D de diffusion des gaz adapté au Hg, en propageant artificiellement différents scénarii atmosphériques d'évolution. Le profil modélisé obtenu est ajusté au profil de mesure par une méthode de Monte-Carlo.

Figure 14 A. Scénarios atmosphériques les plus probables pour les concentrations en Hg(0) dans l'atmosphère. B. Courbe de production de mercure (ligne noire) et des émissions anthropiques basée sur des inventaires d'émissions (Faïn *et al.*, 2009; Durnford *et al.*, 2010).



L'évolution atmosphérique des concentrations en Hg(0) reconstruite par les mesures à Summit est représentée sur la Figure 16. Nous avons tenté de comparer notre reconstruction aux rares données existantes, un travail important pour valider indirectement ce nouveau type d'approche.

D'après l'étude de Slemr *et al.* (2003) basée sur une compilation de mesures discontinues et disparates, les concentrations en Hg(0) dans l'hémisphère nord auraient augmenté depuis 1977 pour atteindre un maximum à la fin des années 80. Lindberg *et al.* (2007) s'opposent à cette approche en suggérant qu'une hypothèse de stabilité (pas de changement depuis 1977) est aussi probable que ce qui est avancé par Slemr *et al.* (2003) en raison du manque et de la faiblesse des données. Concernant le passé récent (1995-2005), nous observons une stabilité des valeurs de Hg(0) tout comme les observations faites dans l'Arctique à Alert (Steffen *et al.*, 2005) et à Mace Head en Irlande (Ebinghaus *et al.*, 2002a). Avant 1980, les seules données atmosphériques sont celles obtenues lors de campagnes océanographiques dans l'océan Atlantique. Nos données se placent correctement vis-à-vis des données collectées en mer entre 40° et 50° de latitude nord (Slemr *et al.*, 1985; Slemr et Langer, 1992; Temme *et al.*, 2003b). A la lueur de l'analyse des données atmosphériques existantes et en les comparant à nos scénarios, nous estimons que la distribution spatiale hétérogène du mercure gazeux ne

permet pas de conclure sur des tendances hémisphériques. Notre enregistrement est donc influencé ou représentatif des atmosphères des moyennes et hautes latitudes.

A l'échelle mondiale, un demi-million de tonnes de mercure ont été extraites des ressources minières. Seule une fraction s'est retrouvée dans l'atmosphère (30% (Swain *et al.*, 2007)). La production de mercure est un indicateur indirect des émissions anthropiques vers l'atmosphère. Cette production est à son maxima dans les années 70, tout comme notre reconstruction. Avec l'arrivée d'inventaires plus précis en 1980, nos scénarios semblent cohérents avec les émissions planétaires d'origine anthropique, la combustion de charbon principalement (Pacyna et Pacyna, 2002; Pacyna *et al.*, 2006). Tout comme pour les émissions, nous observons une forte décroissance dans les années 80, et une stagnation entre 1990 et 2000. Ceci suggère que les niveaux en mercure du réservoir atmosphérique des latitudes moyennes est clairement sous l'influence prépondérante des activités humaines sur les dernières décennies. Le développement industriel rapide est donc à l'origine du doublement des niveaux atmosphériques en Hg(0) depuis la seconde guerre mondiale. Le déclin des années 70-90 est probablement une réponse aux contrôles et réglementations motivés par le *Clean Air Act* des Etats-Unis (1970 et 1977). Pendant la même période, en Europe, les réglementations ont graduellement éliminé les sources de mercure dans les zones urbaines.

Peut-on alors anticiper sur la contamination des écosystèmes ? Le lien est trop complexe car il existe une multitude d'étapes, dont certaines sont encore très peu comprises, entre la présence de mercure atmosphérique et le méthylmercure. On ne mentionnera que les processus de méthylation pour voir l'étendue du manque de connaissance.

Récemment, les émissions de mercure en Europe et Amérique du Nord décroissent, cependant cette décroissance est masquée, à l'échelle mondiale, par les taux de croissance en Asie (Pacyna *et al.*, 2006). L'Asie est devenue le plus grand émetteur de mercure (la moitié des émissions anthropiques) et l'on pourrait s'attendre à un accroissement de cette contribution pour les prochaines années et décennies en raison du développement rapide économique de ces pays (Streets *et al.*, 2009). La combustion de charbon, la production d'acier, d'or, les déchets de produits contenant du mercure devraient conduire à une escalade dans les émissions de Hg atmosphérique et un transport de ces émissions à grande échelle si la réactivité atmosphérique reste la même ainsi que les puits et sources. Cependant, il y a quelques mois, la Chine (1/4 des

émissions mondiales de Hg) a adopté de nouvelles mesures²³ sur les centrales thermiques au charbon qui pourrait rendre caduque le raisonnement ci-dessus.

2. Que nous apprend une deuxième étude effectuée sur le névé de NEEM ?

Dans cette deuxième expérience tentée sur le névé de NEEM (*cf.* Figure 1), nous obtenons le profil de concentration présenté également sur la Figure 13. Le dispositif expérimental était sensiblement différent ce celui de Summit et les détails sont présents dans l'Annexe C. La diffusivité est calculée d'après les profils de CO₂ obtenus à NEEM et un modèle inverse de transport des gaz dans le névé (Rommelaere *et al.*, 1997) est

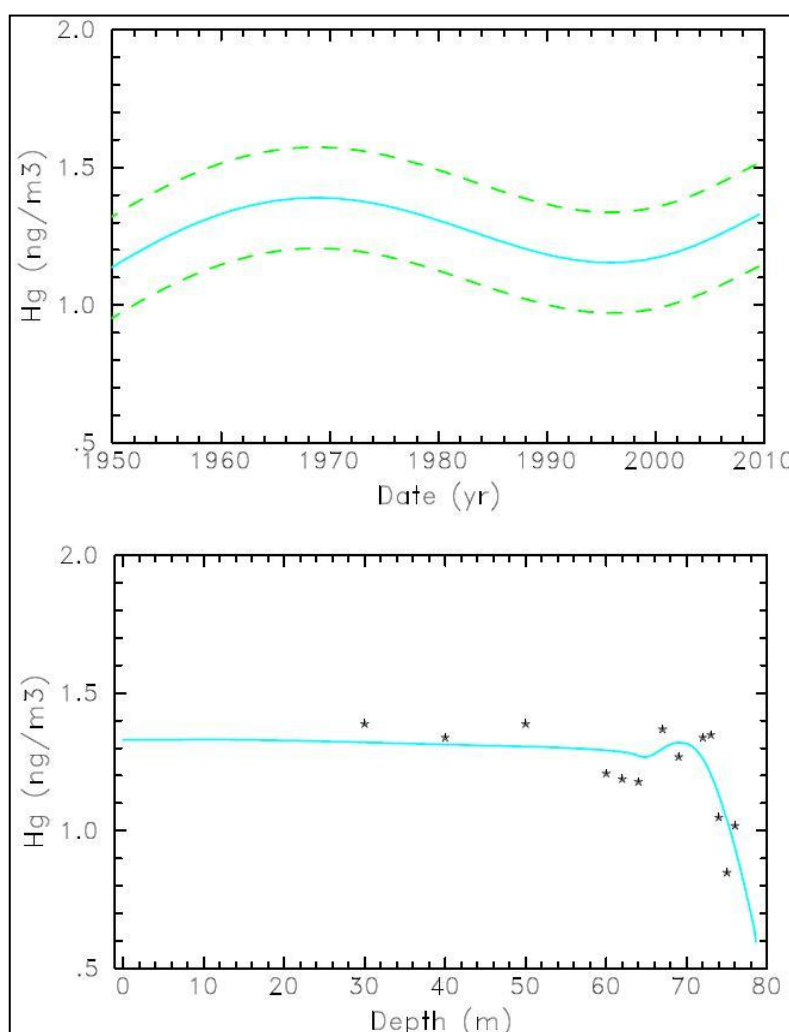


Figure 15 Haut : Scénario (et son enveloppe) des concentrations en Hg(0) atmosphérique reconstruites à partir des données de névé obtenus (en bas) à NEEM. La courbe bleue à droite représente le profil réel modélisé.

²³ *Standard of Air Pollutants for Thermal Power Plants* (GB 13223-2011), valeur maximale en mercure de 0,03 mg/m³ dans les fumées de combustion
http://www.zhb.gov.cn/gkml/hbb/qt/201109/t20110921_217526.htm (en chinois)

utilisé pour obtenir les scénarios atmosphériques probables.

En raison de la faible variabilité des mesures dans le névé par rapport à l'erreur expérimentales, les scénarios sont peu contraints (Figure 15). Il faut donc les considérer avec prudence en raison de l'incertitude instrumentale (Courteaud, 2010). Le meilleur scénario obtenu donne des concentrations maximales vers 1970 avec une forte augmentation entre les années 50 et 60. Les niveaux atmosphériques décroissent ensuite jusqu'à la fin des années 90. On note pour la dernière décennie, une augmentation jusqu'aux valeurs actuelles. Ce scénario reste en bon accord avec les données de production de mercure et donc sur l'influence des activités humaines sur les niveaux atmosphériques. Si l'on compare avec notre précédente étude, les maximas sont deux fois supérieurs à ceux de Summit, et les niveaux atmosphériques sont également plus faibles. L'on pourra discuter longuement des biais expérimentaux, mais dans les deux études, des efforts considérables ont été réalisés pour obtenir les valeurs les plus fiables possibles eu égard aux particularités de terrain : altitude, conditions de températures, difficultés expérimentales liées à l'utilisation de système de pompage contrôlés par d'autres équipes, planning expérimental très serré, *etc.* Même si les tendances sont reproduites et c'est encourageant, les niveaux plus faibles obtenus à NEEM posent des questions. Pour expliquer les différences, nous pouvons travailler sur les différences inter sites et la représentativité de chacun en termes d'apports atmosphériques.

Plusieurs éléments nous portent à conclure que l'enregistrement à NEEM est un enregistrement particulier représentatif des hautes latitudes. Les mesures atmosphériques, recueillies en campagne océanographique montrent un gradient de concentration entre l'équateur et 50°N (Slemr *et al.*, 1985; Slemr et Langer, 1992; Temme *et al.*, 2003b; Sprovieri *et al.*, 2010). Les concentrations semblent maximales aux alentours de 50°N avec un possible gradient négatif plus au nord. Il est difficile d'élaborer sur ce gradient dû encore une fois au manque de données au-delà de 50°N. Dans une étude océanographique dans l'Atlantique Nord et l'océan Arctique (entre 50 et 82°N), les données moyennes rapportées sont de l'ordre de 1,55 ng.m⁻³ bien inférieures donc à ce qui est rapporté sous le cercle arctique (Aspmo *et al.*, 2006; Sommar *et al.*, 2010). Les stations de mesures Alert (Skov *et al.*, 2004; Steffen *et al.*, 2005) et Station Nord (Skov *et al.*, 2004) sont les plus proches de notre site pour lequel l'influence de l'océan Arctique (*cf.* Figure 1) apparaît de première importance et les influences anthropiques moindres (Durnford *et al.*, 2010). Par ailleurs, les niveaux atmosphériques moyens se rapprochent de nos valeurs de surfaces (1,48 ng.m⁻³ à Alert et 1,34 ng.m⁻³ à Station Nord, (Durnford *et al.*, 2010)). Par contre, l'altitude du site, 2452 m, modère très certainement la variabilité annuelle telle qu'observée à Alert avec des valeurs hautes en été et des valeurs basses au printemps (AMDE). Par ailleurs le signal du névé est lissé et des variations à court terme ne peuvent être visibles. Summit étant

plus au sud, sur le sommet de la calotte (presque 1000 m au-dessus de NEEM en altitude), ce site doit bénéficier d'apport en mercure d'origine plus lointaine. Nous suggérons que l'enregistrement obtenu à NEEM est représentatif des très hautes latitudes arctiques et plus proche du signal de l'océan Arctique que ne peut l'être Summit. Nous ne sommes pas aujourd'hui en mesure d'aller plus loin sans utiliser des modèles de transport et dépôts du type GRAHM, GEOSS-CHEM (AMAP, 2011). Même avec des modèles, il n'est pas certain que nous puissions apporter une réponse à notre problème en raison de leur résolution spatiale et des problèmes de prise en compte de la neige.

Si représentatif de l'atmosphère proche en lien avec l'océan Arctique, le maxima retrouvé à NEEM dans les 1970 est peu marqué comparé à ce qui est retrouvé dans d'autres enregistrements. La circulation atmosphérique particulière ainsi que le temps de demi-vie plus faible de Hg(0) dans cette région particulièrement oxydante vis-à-vis de Hg(0) pourraient expliquer ce moindre pic. Comment alors expliquer la croissance de 1,2 à 1,4 ng.m⁻³ entre 2000 et 2009 qui contredit les tendances atmosphériques enregistrées à Alert sur la même période (1,43 à 1,40 ng.m⁻³) ou Mace Head (1,60 à 1,55 ng.m⁻³)? Peut-on attribuer cela à la plus faible surface de glace de mer observée dans l'océan Arctique sur la décennie 2000-2010 (avec le très fort minimum de 2007)? Le fait de diminuer la surface de glace engendrerait des émissions océaniques plus importantes de Hg(0) (Andersson *et al.*, 2008) la glace de mer agissant comme une barrière. D'après Outridge *et al.* (2008) ce phénomène serait néanmoins contrebalancé par le dépôt de mercure particulaire sur la mer plutôt que sur la glace diminuant les possibilités de réémission. Notons également qu'un accroissement de concentrations atmosphériques est prévu par les modèles en réponse aux accroissements anthropiques d'émissions sur cette même période, ce qui contredirait les mesures d'Alert ou Mace Head et pose débat (Streets *et al.*, 2011).

3. Quel avenir pour les mesures dans le névé ?

Les disparités obtenues lors des deux expériences groenlandaises posent bien entendu question. Par ailleurs, dans une précédente étude nous avons travaillé sur la fonction de transfert du mercure entre l'atmosphère, la neige et le névé tenant compte des premiers mètres du manteau neigeux particulièrement réactifs. La modélisation de ces phénomènes de surface à Summit (Faïn *et al.*, 2008)* montre qu'ils vont avoir une influence limitée et ne perturberont pas l'étude du névé : les processus de surface, très rapides, seront lissés au cours de la diffusion dans le névé et n'auront plus 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. A NEEM, si nous observons des productions de Hg(0) en surface, conformément *a priori* à tous les manteaux neigeux de la planète, les valeurs mesurées à 10 m et 20 m (non présentées ici) ne montrent pas des comportements imprévus comme cela a été vu à Summit.

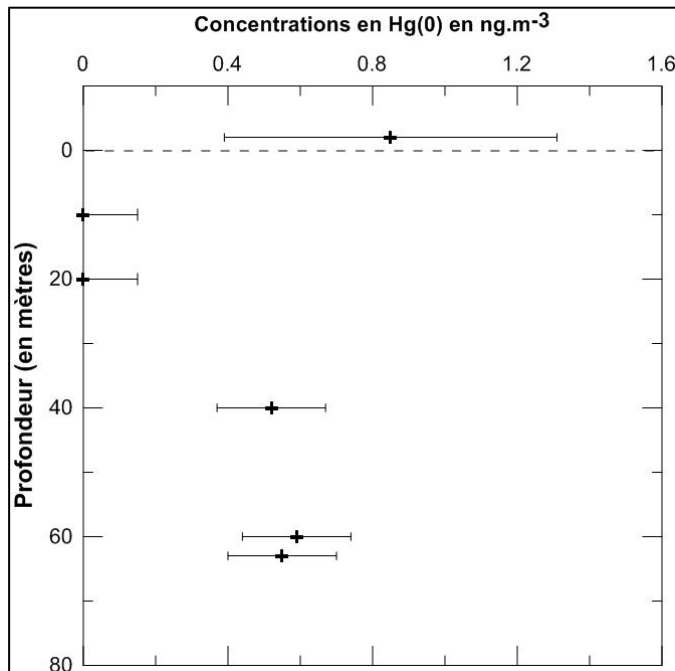


Figure 16 Concentrations en Hg(0) mesurées dans l'atmosphère et le névé en décembre 2008 à Dôme Concordia en Antarctique.

Sans avoir attendu les résultats de NEEM, nous avons saisi l'opportunité d'effectuer une expérience dans le névé de Dôme Concordia en Antarctique en décembre 2008-janvier 2009 grâce au programme IPEV de Jean-Marc Barnola : une opportunité unique d'accéder à une archive environnementale conséquente, potentiellement représentative du signal atmosphérique en mercure dans l'hémisphère sud. La conjonction de problèmes logistiques de transport et de terrain n'a pas permis de finaliser l'expérience, c'est-à-dire d'échantillonner le névé jusqu'à la transition avec la glace (à environ 100 m de profondeur), mais a cependant permis de tirer nombre d'enseignements (Figure 16). Sur l'universalité de la réactivité d'abord, puisque le mercure élémentaire était indétectable jusqu'à 40 mètres de profondeur! Était-on en présence de phénomènes d'adsorptions ou d'oxydations? Si l'adsorption est plausible mais peu probable (Bartels-Rausch *et al.*, 2008), elle nous semble peu crédible car le signal réapparaît plus bas dans le névé et nous ne voyons pas en quoi les températures ou les surfaces en présence varieraient entre 40 et 60 m. Oxydation alors ? Nous avons postulé des mécanismes d'oxydation dans des manteaux neigeux saisonniers arctiques (Ferrari *et al.*, 2004)* et ces hypothèses ont été retravaillées grâce à des collègues investis dans la chimie théorique (Maron *et al.*, 2008)*. Pourtant, nous ignorons quel oxydant serait en mesure de réagir avec Hg à ces profondeurs.

Deuxièmement, les valeurs retrouvées à 60 mètres sont-elles représentatives de valeurs moyennes annuelles ou bien sont-elles entachées de la réactivité des couches

supérieures ? Les questions restent toutes ouvertes et nous avons le projet de récolter plus de données atmosphériques, plus de données à l'interface air-neige dans le cadre des programmes explicités dans le chapitre 1 afin de comprendre le lien existant entre atmosphère et neige/névé. Nous avons également le projet de nous impliquer dans une initiative européenne d'échanges scientifiques (programme COST²⁴) et de développer l'aspect interactif entre neige/glace, chimie et Hg. Beaucoup de travail reste à faire sur ces aspects et ce sont ces verrous de connaissances qu'il nous faudra lever dans les prochaines années. Alors dans l'optique de développer une connaissance de l'atmosphère de l'hémisphère sud et à défaut de travailler sur des enregistrements de névé, nous nous focaliserons sur de l'observation atmosphérique en mettant en place des actions de suivi (comme indiqué dans le chapitre 1) sur le continent Antarctique bien évidemment, mais aussi plus au nord. En effet cette réactivité antarctique nous masque, à l'heure actuelle, le signal hémisphérique. Le site de l'Île d'Amsterdam situé à 38°S doit pouvoir à moyenne échéance répondre aux questions scientifiques traitant du signal naturel en mercure et de la réactivité dans les atmosphères marines de l'hémisphère sud.

4. Peut-on, à terme, tirer une information du mercure gazeux présent dans la glace ?

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. 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 (sauf à aller dans des zones bien particulières de l'Antarctique). Il faut donc extraire l'air contenu dans une carotte de glace et l'analyser pour y déterminer la quantité de Hg(0). On est ainsi très fortement limité par la quantité de gaz contenue 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

²⁴ *European Cooperation in Science and Technology, "Biological and Chemical Activity in Environmental Ice and Snow – EuroBICHIS"* coordonné par T. Bartels-Rausch, Paul Scherrer Institut

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 le LSP²⁵.

Après avoir reproduit et adapté la méthode de fusion-regel utilisée par nos collègues travaillant sur les gaz à effet de serre notamment, nous avons travaillé au développement de l'outil analytique pour lequel nous avons rencontré nombre de problèmes amenant à la conclusion que cette expérience ne peut pas permettre d'obtenir le résultat souhaité (Courteaud, 2010). Cet échec ne tire pas un trait définitif sur cette thématique, mais repousse les travaux en attendant le développement de nouveaux outils performants et la volonté d'investir plusieurs années de travail analytique pour mettre au point l'ensemble expérimental.

²⁵ Laboratoire de Spectrométrie Physique, maintenant LiPhy

Conclusion

Dix années de recherche, mais aussi une implication active dans la formation des étudiants avec le développement d'enseignements d'écotoxicologie, d'écoconception ou encore de gestion de déchets m'ont permis de construire les bases d'une carrière d'enseignant-chercheur. Ce socle de compétences, de résultats et de projets va dessiner les futures perspectives de recherche.

Ce manuscrit illustre les thèmes majeurs abordés lors de ces dernières années dans nos études du cycle biogéochimique du mercure : atmosphères polaires, neiges arctiques, et archives de névé et glace. Le cycle du mercure est en fait étudié à travers un prisme froid en utilisant des techniques et compétences de notre laboratoire, en glaciologie par exemple ou en analyse chimique d'éléments traces, et celles de collaborations construites afin de développer de nouvelles explorations dans les domaines de la microbiologie.

Pour faire écho aux objectifs de recherche développés en introduction, que pouvons-nous dire des avancées faites dans la caractérisation du réservoir atmosphérique en lien avec les écosystèmes polaires ? Nous démontrons que les surfaces polaires affectent intensément le réservoir atmosphérique en mercure pendant plusieurs mois chaque année. Si ces observations et les mécanismes associés ont été étudiés en détail en Arctique, nous avons développé les premières étapes pour caractériser les phénomènes présents en Antarctique. Ces caractérisations passent par des observations atmosphériques en Antarctique côtier à Dumont d'Urville, sur le plateau antarctique à Dôme Concordia et vont se poursuivre pour trois années *a minima* dans le cadre des programmes GMOS et GMOstral²⁶. Nous espérons ainsi progresser sur les mécanismes de réactivité, et les approches seront complétées par des observations continues des échanges air/neige à Dôme Concordia²⁷. Nul doute que le continent antarctique, du fait de l'intensité des réactions qui s'y déroulent et de sa taille, aura un rôle à jouer dans la compréhension et la modélisation du cycle atmosphérique du mercure à l'échelle hémisphérique voire mondiale. Nous avons également choisi d'adjoindre un site non polaire, celui de l'île d'Amsterdam dans l'océan Indien Sud, afin de proposer un site de fond sans influence anthropique locale ou régionale ni réactivité aussi marquée qu'en Antarctique.

Quelle description temporelle du réservoir atmosphérique peut-on faire ? Nous avons contribué à des travaux pionniers dans la connaissance du passé avec la reconstruction de l'évolution des concentrations en mercure élémentaire gazeux sur

²⁶ cf. note 14

²⁷ cf. Chapitre 1.3 Quel avenir pour la recherche atmosphérique polaire ?

une soixantaine d'années. Nous y montrons l'influence anthropique certaine sur les niveaux de mercure gazeux, et la réponse rapide de l'atmosphère dans les années 70 à l'augmentation puis la réduction des sources. Les tendances récentes sont moins claires, et nous ne saurions trancher sur la décroissance, stagnation ou croissance des niveaux atmosphériques de la dernière décennie. Cette première ne doit pas masquer les problèmes rencontrés et notre impuissance à réaliser des expériences sur le névé antarctique ou l'incompréhension des phénomènes dans les premières couches de neige. Si nous ne proposons pas réellement un plan d'attaque clair afin de briser ces verrous, nous tenons à souligner le potentiel énorme que pourrait receler ces archives, notamment en ayant accès aux teneurs enfouies dans la glace, indicatrices des évolutions pré-anthropiques du réservoir atmosphérique. Par ailleurs, à plus long terme, nous pourrions envisager d'étudier avec les techniques de pointes maîtrisées et développées dans quelques laboratoires seulement, la composition du signal isotopique du mercure dans le névé. Nous pourrions accéder ainsi à des différenciations de sources ou encore accéder aux changements de réactivité atmosphérique étudiant le fractionnement isotopique. Quant aux évolutions futures de l'atmosphère en mercure, les travaux d'observation entrepris associés à des initiatives de réseau sont les prémices menant à une meilleure compréhension du cycle présent du mercure puis des prévisions de son cycle futur.

Le deuxième objectif majeur de nos travaux réside en l'exploration de l'écosystème de la neige et la production d'espèces mercurielles à valeur toxique ajoutée en raison de leur capacité à pénétrer les chaînes trophiques. Nous démontrons la fugacité des dépôts totaux de mercure, leur dynamique de transfert dans la neige, vers l'atmosphère par photochimie ou vers les autres réservoirs par les eaux de fontes. Nos travaux ont conduit à montrer que les phénomènes d'AMDE n'ont pas le rôle source (en quantité) que l'on voulait bien leur octroyer tant une partie importante est remobilisée vers l'atmosphère. Plus récemment et à l'aide d'outils biologiques, nous avons déterminé la faible biodisponibilité de ces dépôts. Pourtant, cela ne veut pas dire que les AMDE n'auront pas de conséquences sur l'écosystème arctique et nous pensons que, même si les dépôts sont limités dans leur durée, il y aura une interaction avec les organismes du manteau neigeux. En termes de production d'espèces organométalliques comme le méthylmercure, nous avons montré les liens qu'il existait entre cycle du soufre marin, métabolisme et production de méthylmercure. Il nous apparaît de plus en plus probable qu'il existe des voies biotiques aérobies capable de produire du méthylmercure dans la neige arctique. Ces voies ne sont pas seules certainement, et il faut y surimposer des mécanismes abiotiques que nous tentons d'étudier actuellement. L'avenir de ce pan de recherche²⁸ passe par des études de

²⁸ cf. Chapitre 3.4 Etudes exploratoires de l'impact du mercure sur un écosystème et du rôle des populations microbiennes sur le cycle du mercure

biodisponibilité du mercure dans la neige ou dans la précipitation et par l'intégration dans notre réflexion du concept de la neige comme un écosystème. De grands projets collaboratifs sont en cours ou vont voir le jour (CHIMERPOL III, Ambassade de France au Canada, ANR TOXICMenace²⁹) visant à mieux étudier les liens existant entre microorganismes et contaminants dans la neige.

²⁹ *ibid.*

Bibliographie

- AMAP, 2011. AMAP Assessment 2011: Mercury in the Arctic. Arctic Monitoring and Assessment Programme (AMAP), Oslo, Norway.
- Amato, P., Hennebelle, R., Magand, O., Sancelme, M., Delort, A.M., Barbante, C., Boutron, C., Ferrari, C., 2007. Bacterial characterization of the snow cover at Spitzberg, Svalbard. *FEMS Microbiology Ecology* 59, 255-264.
- Andersson, M.E., Sommar, J., Gardfeldt, K., Lindqvist, O., 2008. Enhanced concentrations of dissolved gaseous mercury in the surface waters of the Arctic Ocean. *Marine Chemistry* 110, 190-194.
- Ariya, P.A., Khalizov, A., Gidas, A., 2002. Reactions of gaseous mercury with atomic and molecular halogens: Kinetics, product studies, and atmospheric implications. *Journal of Physical Chemistry A* 106, 7310-7320.
- Ariya, P.A., Dastoor, A.P., Amyot, M., Schroeder, W.H., Barrie, L., Anlauf, K., Raofie, F., Ryzhkov, A., Davignon, D., Lalonde, J., Steffen, A., 2004. The Arctic: a sink for mercury. *Tellus Series B-Chemical and Physical Meteorology* 56, 397-403.
- Aspmo, K., Gauchard, P.A., Steffen, A., Temme, C., Berg, T., Bahlmann, E., Banic, C., Dommergue, A., Ebinghaus, R., Ferrari, C., Pirrone, N., Sprovieri, F., Wibetoe, G., 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, K., Temme, C., Berg, T., Ferrari, C., Gauchard, P.A., Fain, X., Wibetoe, G., 2006. Mercury in the atmosphere, snow and melt water ponds in the North Atlantic Ocean during Arctic summer. *Environmental Science and Technology* 40, 4083-4089.
- Banic, C., Beauchamp, S.T., Tordon, R.J., Schroeder, W.H., Steffen, A., Anlauf, K.A., 2003. Vertical distribution of gaseous elemental mercury in Canada. *Journal of Geophysical Research* 108, 4264.
- Bargagli, R., Agnorelli, C., Borghini, F., Monaci, F., 2005. Enhanced Deposition and Bioaccumulation of Mercury in Antarctic Terrestrial Ecosystems Facing a Coastal Polynya. *Environmental Science & Technology* 39, 8150-8155.
- Bargagli, R., 2008. Environmental contamination in Antarctic ecosystems. *Science of The Total Environment* 400, 212-226.
- Barkay, T., Gillman, M., Turner, R.R., 1997. Effects of dissolved organic carbon and salinity on bioavailability of mercury. *Applied and Environmental Microbiology* 63, 4267-4271.
- Barkay, T., Poulain, A.J., 2007. Mercury (micro)biogeochemistry in polar environments. *FEMS Microbiology Ecology* 59, 232-241.
- Bartels-Rausch, T., Huthwelker, T., Jöri, M., Gäggeler, H.W., Ammann, M., 2008. Interaction of gaseous elemental mercury with snow surfaces: laboratory investigation. *Environmental Research Letters* 3, 045009.
- Bentley, R., Chasteen, T.G., 2004. Environmental VOSCs--formation and degradation of dimethyl sulfide, methanethiol and related materials. *Chemosphere* 55, 291-317.

- Berman, M., Chase, T., Jr., Bartha, R., 1990. Carbon Flow in Mercury Biomethylation by *Desulfovibrio desulfuricans*. *Applied and Environmental Microbiology* 56, 298-300.
- Biester, H., Bindler, R., Martinez-Cortizas, A., Engstrom, D.R., 2007. Modeling the past atmospheric deposition of mercury using natural archives. *Environmental Science and Technology* 41, 4851-4860.
- Bindler, R., 2003. Estimating the natural background atmospheric deposition rate of mercury utilizing ombrotrophic bogs in southern Sweden. *Environmental Science and Technology* 37, 40-46.
- Bottenheim, J.W., Gallant, A.G., Brice, K.A., 1986. Measurements of NO_y species and O₃ at 82°N latitude. *Geophysical Research Letters* 22, 599-602.
- Boutron, C.F., Vandal, G.M., Fitzgerald, W.F., Ferrari, C.P., 1998. A forty year record of mercury in central Greenland snow. *Geophysical Research Letters* 25, 3315-3318.
- Brooks, S., Arimoto, R., Lindberg, S., Southworth, 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, S., Lindberg, S., Southworth, G., Arimoto, R., 2008b. Springtime atmospheric mercury speciation in the McMurdo, Antarctica coastal region. *Atmospheric Environment* 42, 2885-2893.
- Brunke, E.G., Labuschagne, C., Ebinghaus, R., Kock, H.H., Slemr, F., 2010. Gaseous elemental mercury depletion events observed at Cape Point during 2007-2008. *Atmospheric Chemistry and Physics* 10, 1121-1131.
- Choi, S.C., Chase, T., Jr., Bartha, R., 1994. Enzymatic catalysis of mercury methylation by *Desulfovibrio desulfuricans* LS. *Applied and Environmental Microbiology* 60, 1342-1346.
- Christner, B.C., 2002. Incorporation of DNA and protein precursors into macromolecules by bacteria at -15 degrees C. *Applied and Environmental Microbiology* 68, 6435-6438.
- Cobbett, F.D., Steffen, A., Lawson, G., Van Heyst, B.J., 2007. GEM fluxes and atmospheric mercury concentrations (GEM, RGM and Hg-P) in the Canadian Arctic at Alert, Nunavut, Canada (February-June 2005). *Atmospheric Environment* 41, 6527-6543.
- Colbeck, S.C., 1981. A simulation of the enrichment of atmospheric pollutants in snow cover runoff. *Water Resources Research* 17, 1383-1388.
- Cole, A.S., 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* 10, 4661-4672.
- Compeau, G.C., Bartha, R., 1985. Sulfate-Reducing Bacteria - Principal Methylators of Mercury in Anoxic Estuarine Sediment. *Applied and Environmental Microbiology* 50, 498-502.
- Constant, P., Poissant, L., Villemur, R., Yumvihoze, E., Lean, D., 2007. Fate of inorganic mercury and methyl mercury within the snow cover in the low arctic tundra on the shore of Hudson Bay (Quebec, Canada). *Journal of Geophysical Research* 112, D08309.

- Cossa, D., Bernard, A., Pirrone, N., 2009. The origin of methylmercury in open Mediterranean waters. *Limnology and Oceanography* 54(3), 837-844.
- Cossa, D., Heimbürger, L.E., Lannuzel, D., Rintoul, S.R., Butler, E.C.V., Bowie, A.R., Averty, B., Watson, R.J., Remenyi, T., 2011. Mercury in the Southern Ocean. *Geochimica et Cosmochimica Acta* 75, 4037-4052.
- Courteaud, J. 2010. *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*. Université de Grenoble. 205 pp.
- Crawford, J.H., Davis, D.D., Chen, G., Buhr, M., Oltmans, S., Weller, R., Mauldin, L., Eisele, F., Shetter, R., Lefer, B., Arimoto, R., Hogan, A., 2001. Evidence for photochemical production of ozone at the South Pole surface. *Geophysical Research Letters* 28, 3641-3644.
- Daly, G.L., Wania, F., 2004. Simulating the influence of snow on the fate of organic compounds. *Environmental Science & Technology* 38, 4176-4186.
- Davis, D., Nowak, J.B., Chen, G., Buhr, M., Arimoto, R., Hogan, A., Eisele, F., Mauldin, L., Tanner, D., Shetter, R., Lefer, B., McMurry, P., 2001. Unexpected high levels of NO observed at South Pole. *Geophysical Research Letters* 28, 3625-3628.
- Davis, D.D., Seelig, J., Huey, G., Crawford, J., Chen, G., Wang, Y., Buhr, M., Helmig, D., Neff, W., Blake, D., Arimoto, R., Eisele, F., 2008. A reassessment of Antarctic plateau reactive nitrogen based on ANTCI 2003 airborne and ground based measurements. *Atmospheric Environment* 42, 2831-2848.
- Dietz, R., Outridge, P.M., Hobson, K.A., 2009. Anthropogenic contributions to mercury levels in present-day Arctic animals--A review. *Science of The Total Environment* 407, 6120-6131.
- Dominé, F., Shepson, P.B., 2002. Air-Snow Interactions and Atmospheric Chemistry. *Science* 297, 1506-1510.
- Dommergue, A., Ferrari, C.P., Boutron, C.F., 2003a. First investigation of an original device dedicated to the determination of gaseous mercury in interstitial air in snow. *Analytical and Bioanalytical Chemistry* 375, 106-111.
- Dommergue, A., Ferrari, C.P., Gauchard, P.A., Boutron, C.F., Poissant, L., Pilote, M., Jitaru, P., Adams, F.C., 2003b. The fate of mercury species in a sub-arctic snowpack during snowmelt. *Geophysical Research Letters* 30, 10.1029/2003GL017308.
- Dommergue, A., Ferrari, C.P., Poissant, L., Gauchard, P.A., Boutron, C.F., 2003c. Diurnal cycles of gaseous mercury within the snowpack at Kuujuarapik/Whapmagoostui, Quebec, Canada. *Environmental Science and Technology* 37, 3289-3297.
- Dommergue, A., Bahlmann, E., Ebinghaus, R., Ferrari, C., Boutron, C., 2007. Laboratory simulation of Hg^0 emissions from a snowpack. *Analytical and Bioanalytical Chemistry* 388, 319-327.
- Dommergue, A., Larose, C., Faïn, X., Clarisse, O., Foucher, D., Hintelmann, H., Schneider, D., Ferrari, C.P., 2010a. Deposition of mercury species in the Ny-Ålesund area (79°N) and their transfer during snowmelt. *Environmental Science and Technology* 44, 901-907.
- Dommergue, A., Sprovieri, F., Pirrone, N., Ebinghaus, R., Brooks, S., Courteaud, J., Ferrari, C.P., 2010b. Overview of mercury measurements in the Antarctic troposphere. *Atmospheric Chemistry and Physics* 10, 3309-3319.

- Dommergue, A., Barret, M., Courteaud, J., Ferrari, C.P., Gallée, H., Cristofanelli, P., in prep. Dynamic cycling of Hg(0) inside the Antarctic Plateau boundary layer. *Atmospheric Chemistry and Physics Discussions*
- Donohoue, D.L., Bauer, D., Cossairt, B., Hynes, A.J., 2006. Temperature and pressure dependent rate coefficients for the reaction of Hg with Br and the reaction of Br with Br: A pulsed laser photolysis-pulsed laser induced fluorescence study. *Journal of Physical Chemistry A* 110, 6623-6632.
- Douglas, T.A., Sturm, M., 2004. Arctic haze, mercury and the chemical composition of snow across northwestern Alaska. *Atmospheric Environment* 38, 805-820.
- Douglas, T.A., Sturm, M., Simpson, W.R., Brooks, S., Lindberg, S.E., Perovich, D.K., 2005. Elevated mercury measured in snow and frost flowers near Arctic sea ice leads. *Geophysical Research Letters* 32, L04502.
- Douglas, T.A., Loseto, L., Macdonald, R., Outridge, P., Dommergue, A., Poulain, A., Amyot, M., Barkay, T., Berg, T., Chételat, J., Constant, P., Evans, M., Ferrari, C., Gantner, N., Johnson, M., Kirk, J., Kroer, N., Larose, C., Lean, D., Muir, D., Nielsen, T.G., Poissant, L., Rognerud, S., Skov, H., Sørensen, S., Wang, F., Zdanowicz, C.M., 2012. The fate of mercury in arctic terrestrial and aquatic ecosystems, a review. *Environmental Chemistry* in press.
- Durnford, D., Dastoor, A., Figueras-Nieto, D., Ryjkov, A., 2010. Long range transport of mercury to the Arctic and across Canada. *Atmospheric Chemistry and Physics* 10, 6063-6086.
- Ebinghaus, R., Kock, H.H., Coggins, A.M., Spain, T.G., Jennings, S.G., Temme, C., 2002a. Long-term measurements of atmospheric mercury at Mace Head, Irish west coast, between 1995 and 2001. *Atmospheric Environment* 36, 5267-5276.
- Ebinghaus, R., Kock, H.H., Temme, C., Einax, J.W., Löwe, A.G., Richter, A., Burrows, J.P., Schroeder, W.H., 2002b. Antarctic Springtime Depletion of Atmospheric Mercury. *Environmental Science and Technology* 36, 1238-1244.
- 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., Flocke, F., 2008. Antarctic Tropospheric Chemistry Investigation (ANTCI) 2003 overview. *Atmospheric Environment* 42, 2749-2761.
- Engstrom, D.R., Swain, E.B., 1997. Recent declines in atmospheric mercury deposition in the upper Midwest. *Environmental Science & Technology* 31, 960-967.
- Faïn, X. 2007. *Soixante années d'évolution des concentrations atmosphériques en mercure élémentaire gazeux reconstruites grâce aux archives glaciaires du groenland*. Université Joseph Fourier, <http://www-lgge.ujf-grenoble.fr/doctorat/theses-fain.pdf>
- Faïn, X., Grangeon, S., Bahlmann, E., Fritsche, J., Obrist, D., Dommergue, A., Ferrari, C.P., Cairns, W., Ebinghaus, R., Barbante, C., Cescon, P., Boutron, C., 2007. Diurnal production of gaseous mercury in the alpine snowpack before snowmelt. *Journal of Geophysical Research* 112, doi:10.1029/2007JD008520.
- Faïn, X., Ferrari, C.P., Dommergue, A., Albert, M., Battle, M., Arnaud, L., Barnola, J.M., Cairns, W., Barbante, C., Boutron, C., 2008. 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* 8, 3441-3457.

- Fain, X., Ferrari, C.P., Dommergue, A., Albert, M.R., Battle, M., Severinghaus, J., Arnaud, L., Barnola, J.-M., Cairns, W., Barbante, C., Boutron, C., 2009. Polar firn air reveals large-scale impact of anthropogenic mercury emissions during the 1970s. *Proceedings of the National Academy of Sciences of the United States of America* 106, 16114-16119.
- Ferrari, C.P., Dommergue, A., Boutron, C.F., Jitaru, P., Adams, F.C., 2004. Profiles of Mercury in the snow pack at Station Nord, Greenland shortly after polar sunrise. *Geophysical Research Letters* 31, 10.1029/2003gl018961.
- Ferrari, C.P., Gauchard, P.A., Aspmo, K., Dommergue, A., Magand, O., Bahlmann, E., Nagorski, S., Temme, C., Ebinghaus, R., Steffen, A., Banic, C., Berg, T., Planchon, F., Barbante, C., Cescon, P., Boutron, C.F., 2005. Snow-to-air exchanges of mercury in an Arctic seasonal snow pack in Ny-Alesund, Svalbard. *Atmospheric Environment* 39, 7633-7645.
- Ferrari, C.P., Padova, C., Fain, X., Gauchard, P.-A., Dommergue, A., Aspmo, K., Berg, T., Cairns, W., Barbante, C., Cescon, P., Kaleschke, L., Richter, A., Wittrock, F., Boutron, C., 2008. Atmospheric mercury depletion event study in Ny-Alesund (Svalbard) in spring 2005. Deposition and transformation of Hg in surface snow during springtime. *Science of The Total Environment* 397, 167-177.
- Fleming, E.J., Mack, E.E., Green, P.G., Nelson, D.C., 2006. Mercury methylation from unexpected sources: Molybdate-inhibited freshwater sediments and an iron-reducing bacterium. *Applied and Environmental Microbiology* 72, 457-464.
- Gardfeldt, K., Jonsson, M., 2003. Is bimolecular reduction of Hg(II) complexes possible in aqueous systems of environmental importance. *Journal of Physical Chemistry A* 107, 4478-4482.
- Gardfeldt, K., Munthe, J., Stromberg, D., Lindqvist, O., 2003. A kinetic study on the abiotic methylation of divalent mercury in the aqueous phase. *Science of the Total Environment* 304, 127-136.
- Gauchard, P.A., Aspmo, K., Temme, C., Steffen, A., Ferrari, C., Berg, T., Strom, J., Kaleschke, L., Dommergue, A., Bahlmann, E., Magand, O., Planchon, F., Ebinghaus, R., Banic, C., Nagorski, S., Baussand, P., Boutron, C., 2005a. Study of the origin of atmospheric mercury depletion events recorded in Ny-Alesund, Svalbard, spring 2003. *Atmospheric Environment* 39, 7620-7632.
- Gauchard, P.A., Ferrari, C.P., Dommergue, A., Poissant, L., Pilote, M., Guehenneux, G., Boutron, C.F., Baussand, P., 2005b. Atmospheric particle evolution during a nighttime atmospheric mercury depletion event in sub-Arctic at Kuujuarapik/Whapmagoostui, Quebec, Canada. *Science of the Total Environment* 336, 215-224.
- Golding, G.R., Kelly, C.A., Sparling, R., Loewen, P.C., Barkay, T., 2007. Evaluation of mercury toxicity as a predictor of mercury bioavailability. *Environmental Science & Technology* 41, 5685-5692.
- Goodsite, M.E., Plane, J.M.C., Skov, H., 2004. A theoretical study of the oxidation of Hg⁰ to HgBr₂ in the troposphere. *Environmental Science & Technology* 38, 1772-1776.
- Gutknecht, J., 1981. Inorganic Mercury (Hg²⁺) Transport through Lipid Bilayer-Membranes. *Journal of Membrane Biology* 61, 61-66.

- Hammerschmidt, C.R., Lamborg, C.H., Fitzgerald, W.F., 2007. Aqueous phase methylation as a potential source of methylmercury in wet deposition. *Atmospheric Environment* 41, 1663-1668.
- Hedgecock, I.M., Pirrone, N., 2004. Chasing quicksilver: Modeling the atmospheric lifetime of Hg-(g)(0) in the marine boundary layer at various latitudes. *Environmental Science & Technology* 38, 69-76.
- Hodgkins, R., Tranter, M., Dowdeswell, J.A., 1998. The hydrochemistry of runoff from a 'cold-based' glacier in the High Arctic (Scott Turnerbreen, Svalbard). *Hydrological Processes* 12, 87-103.
- Hodson, A., Anesio, A.M., Tranter, M., Fountain, A., Osborn, M., Priscu, J., Laybourn-Parry, J., Sattler, B., 2008. Glacial ecosystems. *Ecological Monographs* 78, 41-67.
- Holmes, C.D., Jacob, D.J., Yang, X., 2006. Global lifetime of elemental mercury against oxidation by atomic bromine in the free troposphere. *Geophysical Research Letters* 33, L20808.
- Holmes, C.D., Jacob, D.J., Corbitt, E.S., Mao, J., Yang, X., Talbot, R., Slemr, F., 2010. Global atmospheric model for mercury including oxidation by bromine atoms. *Atmospheric Chemistry and Physics* 10, 12037-12057.
- Jensen, S., Jernelov, A., 1969. Biological Methylation of Mercury in Aquatic Organisms. *Nature* 223, 753-754.
- 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., Barbante, C., 2009. Atmospheric depletion of mercury over Antarctica during glacial periods. *Nature Geoscience* 2, 505-508.
- Jones, H.G., 1999. The ecology of snow-covered systems: a brief overview of nutrient cycling and life in the cold. *Hydrological Processes* 13, 2135-2147.
- Kerin, E.J., Gilmour, C.C., Roden, E., Suzuki, M.T., Coates, J.D., Mason, R.P., 2006. Mercury Methylation by Dissimilatory Iron-Reducing Bacteria. *Applied and Environmental Microbiology* 72, 7919-7921.
- Khalizov, A.F., Viswanathan, B., Larregaray, P., Ariya, P.A., 2003. A theoretical study on the reactions of Hg with halogens: Atmospheric implications. *Journal of Physical Chemistry A* 107, 6360-6365.
- Kiene, R.P., Linn, L.J., Bruton, J.A., 2000. New and important roles for DMSP in marine microbial communities. *Journal of Sea Research* 43, 209-224.
- Kirk, J.L., St. Louis, V.L., Sharp, M.J., 2006. Rapid reduction and reemission of mercury deposited into snow packs during atmospheric mercury depletion events at Churchill, Manitoba, Canada. *Environmental Science & Technology* 40, 7590-7596.
- Kuhn, M., 2001. The nutrient cycle through snow and ice, a review. *Aquatic Sciences* 63, 150-167.
- Lahoutifard, N., Sparling, M., Lean, D., 2005. Total and methyl mercury patterns in Arctic snow during springtime at Resolute, Nunavut, Canada. *Atmospheric Environment* 39, 7597-7606.
- Lamborg, C.H., Fitzgerald, W.F., Damman, A.W.H., Benoit, J.M., Balcom, P.H., Engstrom, D.R., 2002a. Modern and historic atmospheric mercury fluxes in both hemispheres: Global and regional mercury cycling implications. *Global Biogeochemical Cycles* 16, 1104.

- Lamborg, C.H., Fitzgerald, W.F., O'Donnell, J., Torgersen, T., 2002b. A non-steady-state compartmental model of global-scale mercury biogeochemistry with interhemispheric atmospheric gradients. *Geochimica et Cosmochimica Acta* 66, 1105-1118.
- Larose, C., Berger, S., Ferrari, C., Navarro, E., Dommergue, A., Schneider, D., Vogel, T.M., 2010a. Microbial sequences retrieved from environmental samples from seasonal Arctic snow and meltwater from Svalbard, Norway. *Extremophiles* 14, 205-212.
- Larose, C., Dommergue, A., De Angelis, M., Cossa, D., Averty, B., Maruszczak, N., Soumis, N., Schneider, D., Ferrari, C., 2010b. Springtime changes in snow chemistry lead to new insights into mercury methylation in the Arctic. *Geochimica et Cosmochimica Acta* 74, 6263-6275.
- Larose, C., Dommergue, A., Maruszczak, N., Coves, J., Ferrari, C.P., Schneider, D., 2011. Bioavailable Mercury Cycling in Polar Snowpacks. *Environmental Science and Technology* 45, 2150-2156.
- Laurier, F.J.G., Mason, R.P., Whalin, L., 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-Atmospheres* 108, 4529.
- Legrand, M., Preunkert, S., Jourdain, B., Gallée, H., Goutail, F., Weller, R., Savarino, J., 2009. Year-round record of surface ozone at coastal (Dumont d'Urville) and inland (Concordia) sites in East Antarctica. *Journal of Geophysical Research* 114, D20306.
- Lehnerr, I., St Louis, V.L., Hintelmann, H., Kirk, J.L., 2011. Methylation of inorganic mercury in polar marine waters. *Nature Geoscience* 4, 298-302.
- Leinert, S., O'Brien, P., Mooney, P., Ebinghaus, R., Kock, H., Spain, G., 2012. Long-term measurements of atmospheric mercury at Mace Head, Carna, Co. Galway. Environmental Research Center, Environmental Protection Agency, Co. Wexford, Ireland.
- Lin, C.J., Pongprueksa, P., Lindberg, S.E., Pehkonen, S.O., Byun, D., Jang, C., 2006. Scientific uncertainties in atmospheric mercury models I: Model science evaluation. *Atmospheric Environment* 40, 2911-2928.
- Lindberg, S., Bullock, R., Ebinghaus, R., Engstrom, D., Feng, X.B., Fitzgerald, W., Pirrone, N., Prestbo, E., Seigneur, C., 2007. A synthesis of progress and uncertainties in attributing the sources of mercury in deposition. *Ambio* 36, 19-32.
- Lindberg, S.E., Brooks, S., Lin, C.J., Scott, K., Meyers, T., Chambers, L., Landis, M., Stevens, R., 2001. Formation of Reactive Gaseous Mercury in the Arctic: Evidence of Oxidation of Hg^0 to Gas-Phase $Hg-II$ Compounds after Arctic Sunrise. *Water Air and Soil Pollution: Focus* 1, 295-302.
- Lindberg, S.E., Brooks, S., Lin, C.J., Scott, K.J., Landis, M.S., Stevens, R.K., Goodsite, M., Richter, A., 2002. Dynamic Oxidation of Gaseous Mercury in the Arctic Troposphere at Polar Sunrise. *Environmental Science and Technology* 36, 1245-1256.
- Loseto, L.L., Lean, D.R.S., Siciliano, S.D., 2004a. Snowmelt sources of methylmercury to high arctic ecosystems. *Environmental Science & Technology* 38, 3004-3010.
- Loseto, L.L., Siciliano, S.D., Lean, D.R.S., 2004b. Methylmercury production in High Arctic wetlands. *Environmental Toxicology and Chemistry* 23, 17-23.

- Lu, J.Y., Schroeder, W.H., Barrie, L.A., Steffen, A., Welch, H.E., Martin, K., Lockhart, L., Hunt, R.V., Boila, G., Richter, A., 2001. Magnification of atmospheric mercury deposition to polar regions in springtime: the link to tropospheric ozone depletion chemistry. *Geophysical Research Letters* 28, 3219-3222.
- Lyman, S.N., Jaffe, D.A., 2012. Formation and fate of oxidized mercury in the upper troposphere and lower stratosphere. *Nature Geoscience* 5, 114-117.
- Macdonald, R.W., Loseto, L.L., 2010. Are Arctic Ocean ecosystems exceptionally vulnerable to global emissions of mercury? A call for emphasised research on methylation and the consequences of climate change. *Environmental Chemistry* 7, 133-138.
- Mann, E., Meyer, T., Mitchell, C.P.J., Wania, F., 2011. Mercury fate in ageing and melting snow: Development and testing of a controlled laboratory system. *Journal of Environmental Monitoring* 13, 2695-2702.
- Mann, J.L., Long, S.E., Shuman, C.A., 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, 19-32.
- Maron, L., Dommergue, A., Ferrari, C.P., Delacour-Larose, M., Faïn, X., 2008. How elementary mercury react in presence of halogen radicals and/or halogen anions: A DFT investigation. *Chemistry - A European Journal* 14, 8322-8329.
- Martin, S., Drucker, R., Fort, M., 1995. A laboratory study of frost flower growth on the surface of young sea ice. *Journal of Geophysical Research* 100, 7027-7036.
- Mason, R.P., Sheu, G.R., 2002. Role of the ocean in the global mercury cycle. *Global Biogeochemical Cycles* 16, 10.1029/2001GB001440.
- Matty, J.M., Long, D.T., 1995. Early diagenesis of mercury in the Laurentian Great Lakes. *Journal of Great Lakes Research* 21, 574-586.
- Meyer, T., Lei, Y.D., Wania, F., 2006. Measuring the release of organic contaminants from melting snow under controlled conditions. *Environmental Science & Technology* 40, 3320-3326.
- Meyer, T., Lei, Y.D., Muradi, I., Wania, F., 2009. Organic Contaminant Release from Melting Snow. 2. Influence of Snow Pack and Melt Characteristics. *Environmental Science & Technology* 43, 663-668.
- Møller, A.K., Barkay, T., Al-Soud, W.A., Sørensen, S.J., Skov, H., Kroer, N., 2011. Diversity and characterization of mercury-resistant bacteria in snow, freshwater and sea-ice brine from the High Arctic. *FEMS Microbiology Ecology* 75, 390-401.
- Monperrus, M., Tessier, E., Amouroux, D., Leynaert, A., Huonnic, P., Donard, O.F.X., 2007. Mercury methylation, demethylation and reduction rates in coastal and marine surface waters of the Mediterranean Sea. *Marine Chemistry* 107, 49-63.
- Munthe, J., Xiao, Z.F., Lindqvist, O., 1991. The aqueous reduction of divalent mercury by sulfite. *Water Air and Soil Pollution* 56, 621-630.
- Narcy, F., Gasparini, S., Falk-Petersen, S., Mayzaud, P., 2009. Seasonal and individual variability of lipid reserves in *Oithona similis* (Cyclopoida) in an Arctic fjord. *Polar Biology* 32, 233-242.
- Niki, H., Maker, P.D., Savage, C.M., Breitenbach, L.P., 1983a. A Long-Path Fourier-Transform Infrared Study of the Kinetics and Mechanism for the HO-Radical Initiated Oxidation of Dimethylmercury. *Journal of Physical Chemistry* 87, 4978-4981.

- Niki, H., Maker, P.S., Savage, C.M., Breitenbach, L.P., 1983b. A Fourier-transform infrared study of the kinetics and mechanism of the reaction of atomic chlorine with dimethylmercury. *Journal of Physical Chemistry* 87, 3722-3724.
- Oltmans, S.J., Komhyr, W.D., 1986. Surface Ozone Distributions and Variations from 1973-1984 Measurements at the NOAA Geophysical Monitoring for Climatic-Change Base-Line Observatories. *Journal of Geophysical Research-Atmospheres* 91, 5229-5236.
- Omura, T., Kiyono, M., Pan-Hou, H., 2004. Development of a specific and sensitive bacteria sensor for detection of mercury at picomolar levels in environment. *Journal of Health Science* 50, 379-383.
- Outridge, P.M., Macdonald, R.W., Wang, F., Stern, G.A., Dastoor, A.P., 2008. A mass balance inventory of mercury in the Arctic Ocean. *Environmental Chemistry* 5, 89-111.
- Pacyna, E.G., Pacyna, J.M., 2002. Global Emission of Mercury from Anthropogenic Sources in 1995. *Water Air and Soil Pollution* 137, 149-165.
- Pacyna, E.G., Pacyna, J.M., Steenhuisen, F., Wilson, S., 2006. Global anthropogenic mercury emission inventory for 2000. *Atmospheric Environment* 40, 4048-4063.
- Petanen, U., Romantschuk, M., 2002. Use of bioluminescent bacterial sensors as an alternative method for measuring heavy metals in soil extracts. *Analytica Chimica Acta* 456, 55-61.
- Pirrone, N., I, A., Keeler, G.J., Nriagu, J.O., Rossmann, R., Robbins, J.A., 1998. Historical atmospheric mercury emissions and depositions in North America compared to mercury accumulations in sedimentary records. *Atmospheric Environment* 32, 929-940.
- Pirrone, N., Mason, R., eds. 2009. *Mercury Fate and Transport in the Global Atmosphere. Emissions, Measurements and Models*. Dordrecht Heidelberg London New York: Springer Science+Business Media. 637 pp.
- Pongratz, R., Heumann, K.G., 1999. Production of methylated mercury, lead, and cadmium by marine bacteria as a significant natural source for atmospheric heavy metals in polar regions. *Chemosphere* 39, 89-102.
- Poulain, A.J., Ni Chadhain, S.M., Ariya, P.A., Amyot, M., Garcia, E., Campbell, P.G.C., Zylstra, G.J., Barkay, T., 2007. Potential for mercury reduction by microbes in the high arctic. *Applied and Environmental Microbiology* 73, 2230-2238.
- Rasmussen, L.D., Sorensen, S.J., Turner, R.R., Barkay, T., 2000. Application of a mer-lux biosensor for estimating bioavailable mercury in soil. *Soil Biology & Biochemistry* 32, 639-646.
- Reisch, C.R., Moran, M.A., Whitman, W.B., 2008. Dimethylsulfoniopropionate-dependent demethylase (DmdA) from *Pelagibacter ubique* and *Silicibacter pomeroyi*. *The Journal of Bacteriology* 190, 8018-8024.
- Richter, A., Wittrock, F., Ladstatter-Weissenmayer, A., Burrows, J.P., 2002. GOME measurements of stratospheric and tropospheric BrO. *Remote Sensing of Trace Constituents in the Lower Stratosphere, Troposphere and the Earth's Surface: Global Observations, Air Pollution and the Atmospheric Correction* 29, 1667-1672.
- Rommelaere, V., Arnaud, L., Barnola, J.M., 1997. Reconstructing recent atmospheric trace gas concentrations from polar firn and bubbly ice data by inverse methods. *Journal of Geophysical Research-Atmospheres* 102, 30069-30083.

- Roos-Barraclough, F., Martinez-Cortizas, A., Garcia-Rodeja, E., 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.
- Sanei, H., Outridge, P.M., Goodarzi, F., Wang, F., Armstrong, D., Warren, K., Fishback, L., 2010. Wet deposition mercury fluxes in the Canadian sub-Arctic and southern Alberta, measured using an automated precipitation collector adapted to cold regions. *Atmospheric Environment* 44, 1672-1681.
- Schroeder, W.H., Anlauf, K.G., Barrie, L.A., Lu, J.Y., Steffen, A., Schneeberger, D.R., Berg, T., 1998. Arctic springtime depletion of mercury. *Nature* 394, 331-332.
- Schuster, P.F., Krabbenhoft, D.P., Naftz, D.L., Cecil, L.D., Olson, M.L., Dewild, J.F., Susong, D.D., Green, J.R., Abbott, M.L., 2002. Atmospheric mercury deposition during the last 270 years: A glacial ice core record of natural and anthropogenic sources. *Environmental Science & Technology* 36, 2303-2310.
- Scott, K.J., 2001. Bioavailable mercury in arctic snow determined by a light-emitting mer-lux bioreporter. *Arctic* 54, 92-95.
- Selifonova, O., Burlage, R., Barkay, T., 1993. Bioluminescent Sensors for Detection of Bioavailable Hg(II) in the Environment. *Applied and Environmental Microbiology* 59, 3083-3090.
- Selin, N.E., Jacob, D.J., Park, R.J., Yantosca, R.M., Strode, S., Jaegle, L., Jaffe, D., 2007. Chemical cycling and deposition of atmospheric mercury: Global constraints from observations. *Journal of Geophysical Research* 112, D02308, doi:02310.01029/02006JD007450.
- Siciliano, S.D., O'Driscoll, N.J., Tordon, R., Hill, J., Beauchamp, S., Lean, D.R.S., 2005. Abiotic production of methylmercury by solar radiation. *Environmental Science & Technology* 39, 1071-1077.
- Simpson, W.R., von Glasow, R., Riedel, K., Anderson, P., Ariya, P., Bottenheim, J., Burrows, J., Carpenter, L.J., Friess, U., Goodsite, M.E., Heard, D., Hutterli, M., Jacobi, H.W., Kaleschke, L., Neff, B., Plane, J., Platt, U., Richter, A., Roscoe, H., Sander, R., Shepson, P., Sodeau, J., Steffen, A., Wagner, T., Wolff, E., 2007. Halogens and their role in polar boundary-layer ozone depletion. *Atmospheric Chemistry and Physics* 7, 4375-4418.
- Skov, H., Christensen, J.H., Goodsite, M.E., Heidam, N.Z., Jensen, B., Wahlin, P., Geernaert, G., 2004. Fate of elemental mercury in the arctic during atmospheric mercury depletion episodes and the load of atmospheric mercury to the arctic. *Environmental Science and Technology* 38, 2373-2382.
- Slemr, F., Schuster, G., Seiler, W., 1985. Distribution, speciation, and budget of atmospheric mercury. *Journal of Atmospheric Chemistry* 3, 407-434.
- Slemr, F., Langer, E., 1992. Increase in global atmospheric concentrations of mercury inferred from measurements over the Atlantic Ocean. *Nature* 355, 434-437.
- Slemr, F., Brunke, E.G., Ebinghaus, R., Temme, C., Munthe, J., Wangberg, I., Schroeder, W., Steffen, A., Berg, T., 2003. Worldwide trend of atmospheric mercury since 1977. *Geophysical Research Letters* 30, 1516.
- Sommar, J., Wangberg, L., Berg, T., Gardfeldt, K., Munthe, J., Richter, A., Urba, A., Wittrock, F., Schroeder, W.H., 2007. Circumpolar transport and air-surface exchange of atmospheric mercury at Ny-Ålesund (79° N), Svalbard, spring 2002. *Atmospheric Chemistry and Physics* 7, 151-166.

- Sommar, J., Andersson, M.E., 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.
- Sprovieri, F., Pirrone, N., Hedgecock, I.M., Landis, M.S., 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.
- Sprovieri, F., Pirrone, N., Ebinghaus, R., Kock, H., Dommergue, A., 2010. A review of worldwide atmospheric mercury measurements. *Atmospheric Chemistry and Physics* 10, 8245-8265.
- St. Louis, V.L., Sharp, M.J., Steffen, A., May, A., Barker, J., Kirk, J.L., Kelly, D.J.A., Arnott, S.E., Keatley, B., Smol, J.P., 2005. Some sources and sinks of monomethyl and inorganic mercury on Ellesmere island in the Canadian high arctic. *Environmental Science and Technology* 39, 2686–2701.
- Steen, A.O., Berg, T., Dastoor, A.P., Durnford, D.A., Hole, L.R., Pfaffhuber, K.A., 2009. Dynamic exchange of gaseous elemental mercury during polar night and day. *Atmospheric Environment* 43, 5604-5610.
- Steffen, A., Schroeder, W., Macdonald, R., Poissant, L., 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, A., Douglas, T., Amyot, M., Ariya, P., Aspmo, K., Berg, T., Bottenheim, J., Brooks, S., Cobbett, F., Dastoor, A., Dommergue, A., Ebinghaus, R., Ferrari, C., Gardfeldt, K., Goodsite, M.E., Lean, D., Poulain, A.J., Scherz, C., Skov, H., Sommar, J., Temme, C., 2008. A synthesis of atmospheric mercury depletion event chemistry in the atmosphere and snow. *Atmospheric Chemistry and Physics* 8, 1445-1482.
- Streets, D.G., Hao, J., Wang, S., Wu, Y. 2009. Mercury emissions from coal combustion in China. In *Mercury Fate and Transport in the Global Atmosphere: Emissions, Measurements and Models* ed. Pirrone, N., Mason, R., pp. 51-65: Springer, USA.
- Streets, D.G., Devane, M.K., Lu, Z.F., Bond, T.C., Sunderland, E.M., Jacob, D.J., 2011. All-Time Releases of Mercury to the Atmosphere from Human Activities. *Environmental Science & Technology* 45, 10485-10491.
- Strode, S.A., Jaegle, L., Selin, N.E., Jacob, D.J., Park, R.J., Yantosca, R.M., Mason, R.P., Slemr, F., 2007. Air-sea exchange in the global mercury cycle. *Global Biogeochemical Cycles* 21, GB1017.
- Sunderland, E.M., Mason, R.P., 2007. Human impacts on open ocean mercury concentrations. *Global Biogeochemical Cycles* 21, GB4022.
- Sunderland, E.M., Krabbenhoft, D.P., Moreau, J.W., Strode, S.A., Landing, W.M., 2009. Mercury sources, distribution, and bioavailability in the North Pacific Ocean: Insights from data and models. *Global Biogeochem. Cycles* 23, GB2010.
- Swain, E.B., Jakus, P.M., Rice, G., Lupi, F., Maxson, P.A., Pacyna, J.M., Penn, A., Spiegel, S.J., Veiga, M.M., 2007. Socioeconomic consequences of mercury use and pollution. *Ambio* 36, 45-61.
- Temme, C., Einax, J.W., Ebinghaus, R., 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, 22–31.

- Temme, C., Slemr, F., Ebinghaus, R., Einax, J.W., 2003b. Distribution of mercury over the Atlantic Ocean in 1996 and 1999–2001. *Atmospheric Environment* 37, 1889–1897.
- Tranter, M., Brimblecombe, P., Davies, T.D., Vincent, C.E., Abrahams, P.W., Blackwood, I., 1986. The composition of snowfall, snowpack and meltwater in the Scottish Highlands - Evidence for preferential elution. *Atmospheric Environment* 20, 517-525.
- Tranter, M., Sharp, M.J., Lamb, H.R., Brown, G.H., Hubbard, B.P., Willis, I.C., 2002. Geochemical weathering at the bed of Haut Glacier d'Arolla, Switzerland - a new model. *Hydrological Processes* 16, 959-993.
- Van Loon, L., Mader, E., Scott, S.L., 2000. Reduction of the Aqueous Mercuric Ion by Sulfite: UV Spectrum of HgSO_3 and Its Intramolecular Redox Reaction. *The Journal of Physical Chemistry A* 104, 1621-1626.
- Vandal, G.M., Fitzgerald, W.F., Boutron, C.F., Candelone, J., 1993. Variations in mercury deposition to Antarctica over the past 34 000 years. *Nature* 362, 621–623.
- Vogel, N., Dommergue, A., Ferrari, C., Preunkert, S., Jourdain, B., Legrand, M., In prep. Year round monitoring of the atmospheric reactivity of mercury at Dumont D'Urville, Antarctica.
- Wangberg, I., Sommar, J., Berg, T., Gardfeldt, K., Munthe, J., 2003. Interpretation of mercury depletion events observed at Ny-Alesund, Svalbard during spring 2002. *Journal de Physique IV* 107, 1353-1356.
- Weber, J.H., 1993. Review of possible paths for abiotic methylation of mercury(II) in the aquatic environment. *Chemosphere* 26, 2063-2077.
- Wheeler, P.A., Watkins, J.M., Hansing, R.L., 1997. Nutrients, organic carbon and organic nitrogen in the upper water column of the Arctic Ocean: implications for the sources of dissolved organic carbon. *Deep Sea Research Part II: Topical Studies in Oceanography* 44, 1571-1592.
- Williams, M.W., Seibold, C., Chowanski, K., 2009. Storage and release of solutes from a subalpine seasonal snowpack: soil and stream water response, Niwot Ridge, Colorado. *Biogeochemistry* 95, 77-94.
- Zhang, H., Lindberg, S.E., 2001. Sunlight and iron(III)-induced photochemical production of dissolved gaseous mercury in freshwater. *Environmental Science and Technology* 35, 928–935.
- Zhang, H. 2006. Photochemical redox reactions of mercury. In *Structure and Bonding - Recent Developments in Mercury Science*, ed. Atwood, D.A., pp. 37-79: Springer Berlin/Heidelberg.

Annexe A : Curriculum Vitae

Aurélien Dommergue

né le 16 mars 1976, nationalité française, 2 enfants

Laboratoire de Glaciologie et Géophysique de l'Environnement
54 rue Molière BP56
38402 St Martin d'Hères cedex

Tél : 04 76 82 42 11

Fax: 04 76 82 42 01

Courriel : dommergue@lgge.obs.ujf-grenoble.fr

Parcours professionnel

- 2011 En déléation auprès de l'Institut Universitaire de France
- 2006 Maître de Conférences (37^e section), Université J. Fourier - Grenoble 1
- 2005 – 2006 ATER (31^e section), Université Paris 13
- 2005 Post-doc au GKSS, Geesthacht, Allemagne
- 2004 Post-doc à Ryerson Polytechnic University et Environment Canada, Toronto, Canada

Formation

- 2003 Doctorat de l'Université Joseph Fourier - Grenoble 1, Terre enveloppe fluide, Option physico-chimie de l'atmosphère et climat
- 2000 DEA «Climat et Physico-Chimie de l'Atmosphère», UJF, Grenoble
- 1999 Licence et Maîtrise de Sciences Physiques, Université Blaise Pascal, Clermont-Fd

Visibilité nationale et internationale

- 2011–2016 Membre de l'Institut Universitaire de France
- 2010 Titulaire de la Prime d'Excellence Scientifique
- 2009 Membre du comité rédactionnel du rapport « Arctic Monitoring and Assessment Programme (AMAP) Mercury Assessment »
- 2009 Membre du comité rédactionnel du rapport de « Task Force on Hemispheric Transport of Air Pollution (TF HTAP) »
- 2009 Membre du comité rédactionnel du rapport du Programme des Nations Unies pour l'Environnement (UNEP Global Partnership of Mercury Transport and Fate Research)
- 2008–2010 Membre du jury national d'évaluation des TIPE (Travaux d'Initiative Personnelle Encadrés)
- 2005 Lauréat du programme « Initiative Post-doc 2005 »

Animation scientifique et responsabilités collectives

- 2010 Membre du comité d'organisation d'un colloque dans le cadre des 23e Entretiens du Centre Jacques Cartier à Lyon (21-25 novembre)
- Depuis 2007 Membre du comité d'organisation des cours de recherche européens sur les atmosphères ERCA se tenant annuellement à Grenoble
- Depuis 2007 Responsable de la 3e année du département Prévention des Risques de l'école d'ingénieur Polytech'Grenoble. Tuteur de stages, de sportifs de haut niveau, d'étudiants étrangers. Participation aux jurys de recrutement.

Enseignements

A Polytech' Grenoble en année 3 et 4, département Prévention des Risques Industriels :

Travaux pratiques « ambiance et conditions de travail » : *Initiation aux techniques élémentaires permettant d'appréhender quelques paramètres d'ambiances et conditions de travail à travers l'étude de cas pratiques : étude de postes de travail, méthodes d'analyse et de quantification des nuisances, solutions techniques pour la prise de mesures, réglementation en vigueur, dispositifs de préventions et de protection.*

Stage au centre de secours des pompiers : *Organisation d'un stage de découverte sur 3 jours des activités de secours des Sapeurs-Pompiers.*

Environnement Ecotoxicologie : *Le but des cours/TD est d'acquérir une culture scientifique sur les grandes thématiques environnementales et développer un esprit critique sur la communication grand public de ces enjeux. Nous y introduisons également les méthodes d'écotoxicologie. En complément, je propose l'analyse d'un article de recherche scientifique sur un thème traité par une approche d'écotoxicologie.*

Procédés de Traitement des Déchets : *Ce nouveau cours que j'ai élaboré a pour objectif d'appréhender le système français de gestion des déchets et ses procédés. Nous y traitons des catégories et gisements de déchets, des grandes filières de traitement, des stratégies de gestion à l'échelle nationale et locale et dans l'entreprise, des procédés industriels. Ce cours est complété par une visite d'une grande unité de traitement des déchets industriels ou ménagers.*

Ecoconception : *J'ai élaboré ce nouvel enseignement afin d'initier les étudiants à l'écoconception et l'analyse de cycle de vie des produits. Sont traités : les enjeux, les stratégies, le cadre réglementaire, et les outils d'évaluations (ACV notamment). Des séances de TP sont également effectuées sur l'utilisation des logiciels de check-list et sur un logiciel simplifié d'étude de cycle de vie.*

Travaux Pratiques de Chimie (2006-2008) : *L'objectif de ces séances est de connaître les techniques analytiques classiques dans le domaine de l'environnement : méthodes chromatographiques, spectrométriques, électrochimiques.*

Encadrements de stages (4 stagiaires en année 3, 5 stagiaires en année 4) : *Suivi des stagiaires, visites sur site, évaluation des rapports, soutenances.*

Enseignements en M1 et M2 GSI (UFR de Chimie à l'UJF) en traitement des déchets industriels et écotoxicologie (30h eqTD) de 2006 à 2008.

Programmes scientifiques

Coordination

- 2012-2015 SAMOA : « Suivi des dépôts Atmosphériques de Mercure dans l'Océan Austral », LEFE-CHAT, 40 k€
- 2011-2013 Fonds France Canada pour la Recherche, partenariat entre l'Université d'Ottawa et l'Université Joseph Fourier - Grenoble, 10 k€
- 2011-2015 GMOstral : « Global Mercury Observation system in Austral and Antarctic lands », Institut Polaire Français-IPEV
- 2010-2011 « Sources, dépôts et évolutions temporelles des espèces de mercure à fort potentiel contaminant en phase aqueuse environnementale », EC2CO (CNRS/INSU), 40 k€
- 2008 NEEM-Mercury: « Etude de la composition passée de l'atmosphère de l'hémisphère nord en mercure gazeux grâce à l'analyse de l'air du névé de NEEM (Groenland) »; soutien logistique de l'Institut Polaire Français-IPEV, 8 k€
- 2008 WAMAS : « Winter Assessment of Mercury Processes in the Arctic snowpack », programme ARCFAC, Research Infrastructures Action of the European Community FP6, 4k€ et soutien logistique intégral (30 k€)

Coordination adjointe

- 2011-2015 CHIMERPOL III : « Dynamique de l'écosystème de la neige en zone Polaire », Institut Polaire Français-IPEV, 30 k€/an
- 2008-2010 CECALM : « Contamination des écosystèmes alpins par le mercure », Conseil Général 38, 17 k€
- 2007-2009 CODEPOM: « Contamination des écosystèmes polaires par le mercure », EC2CO (CNRS/INSU), Action thématique CYTRIX, 126k€
- 2006-2008 CHIMERPOL II « Chimie du mercure en régions polaires », Institut Polaire Français-IPEV, 30 k€/an

Partenaire

- 2011-2016 GMOS: Global Mercury Observing System, Union Européenne FP7, 6,9M€
- 2007-2012 VANISH: Vulnerability of the ANtarctic Ice SHEet and its atmosphere, ANR VMC 700 k€

Encadrements scientifiques

Thèses et CDD

N. Maruszczak (2007-10). Sujet de thèse (Encadrement actif mais non officiel): « Etude du transfert du mercure et du méthylmercure dans les écosystèmes lacustres alpins. »

C. Larose (2007–10). Sujet de thèse (Encadrement actif mais non officiel): « Interactions entre composition chimique et populations microbiennes de la neige : quelles sont les conséquences sur le cycle du mercure en Arctique ? »

J. Courteaud (2007–10). Sujet de thèse (co-encadrement): « Etude du cycle global du mercure à travers sa composante gazeuse Hg⁰. Etude des contributions anthropiques et naturelles et de leurs évolutions passées. »

A. Renard (2010–en cours). Sujet de thèse (co-encadrement): « Etude des voies de formations et d'interactions des espèces contaminantes du mercure dans les manteaux neigeux »

M. Barret (2011–12). Ingénieur de Recherche: « Gestion et installation des sites d'observation du mercure atmosphérique dans l'Hémisphère Sud dans le cadre du programme GMOS»

Stages et Masters

O. Khatim (2006), M2 Recherche Mention Physico-Chimie Procédé Energie, Université Paris 13. « Élaboration et Modélisation d'un réacteur photocatalytique pour la dépollution de l'eau »

H. Chemmi (2006), M2 Recherche Mention Physico-Chimie Procédé Energie, Université Paris 13. « Elaboration d'un réacteur photocatalytique pour la dépollution de l'eau »

J. Courteaud (2007), M2 Recherche, Terre Univers Environnement, Université Joseph Fourier-Grenoble. « Etude paléo-environnementale des variations de la concentration en mercure gazeux dans l'atmosphère à partir d'archives glaciaires »

E. Roux (2007), M2 Recherche Terre Univers Environnement, Université Joseph Fourier-Grenoble. « Variations saisonnières des dépôts de mercure en zone polaire et alpine »

N. Maruszczak (2007), M2 Recherche Méthodes de Recherche en Environnement et Santé, Université Joseph Fourier-Grenoble. « Interaction de bactéries polaires avec le mercure. Étude d'une voie d'entrée dans la chaîne alimentaire. »

E. Simon (2008), M2 Recherche Science de la Terre, Université Paris-Sud 11. « Interaction du mercure avec la matière organique du manteau neigeux. Recherche préliminaire d'outils d'analyse. »

M. Delattre (2009), Stage d'excellence de L2 Chimie Biologie, Université Joseph Fourier-Grenoble. « Mesure du mercure en Antarctique »

A. Domeignoz (2010), M1 Chimie et Procédés, Université Joseph Fourier-Grenoble. « Analyse d'échantillons de neige du Groenland en mercure total »

N. Vogel (2011), M2 Recherche Terre Univers Environnement, Université Joseph Fourier-Grenoble. « Year-round record of atmospheric gaseous elemental mercury at the coastal station Dumont D'Urville – East Antarctica »

A. Segouali (2012), L3 Chimie, Université Joseph Fourier-Grenoble. « Contribution à la mise au point d'une méthode d'analyse du méthylmercure dans les neiges arctiques »

Publications dans des revues internationales

1. Douglas, T.A., Loseto, L., Macdonald, R., Outridge, P., Dommergue, A., Poulain, A., Amyot, M., Barkay, T., Berg, T., Chételat, J., Constant, P., Evans, M., Ferrari, C., Gantner, N., Johnson, M., Kirk, J., Kroer, N., Larose, C., Lean, D., Muir, D., Nielsen, T.G., Poissant, L., Rognerud, S., Skov, H., Sørensen, S., Wang, F., Zdanowicz, C.M., 2012. The ultimate fate of mercury deposited to arctic marine and terrestrial ecosystems. *Environmental Chemistry* in press.
2. Castro, L., Dommergue, A., Renard, A., Ferrari, C., Ramirez-Solis, A., Maron, L., 2011. Theoretical study of the solvation of HgCl_2 , HgClOH , $\text{Hg}(\text{OH})_2$ and HgCl_3^- : a density functional theory cluster approach. *Physical Chemistry Chemical Physics* 13, 16772-16779.
3. Maruszczak, N., Larose, C., Dommergue, A., Yumvihoze, E., Lean, D., Nedjai, R., Ferrari, C., 2011. Total mercury and methylmercury in high altitude surface snow from the French Alps. *Science of the Total Environment* 409, 3949-3954.
4. Castro, L., Dommergue, A., Larose, C., Ferrari, C., Maron, L., 2011. A Theoretical Study of Abiotic Methylation Reactions of Gaseous Elemental Mercury by Halogen-Containing Molecules. *The Journal of Physical Chemistry A* 115, 5602-5608.
5. Maruszczak, N., Larose, C., Dommergue, A., Paquet, S., Beaulne, J.-S., Maury-Brachet, R., Lucotte, M., Nedjai, R., Ferrari, C.P., 2011. Mercury and methylmercury concentrations in high altitude lakes and fish (Arctic charr) from the French Alps related to watershed characteristics. *Science of the Total Environment* 409, 1909-1915.
6. Larose, C., Dommergue, A., Maruszczak, N., Coves, J., Ferrari, C.P., Schneider, D., 2011. Bioavailable Mercury Cycling in Polar Snowpacks. *Environmental Science & Technology* 45, 2150-2156.
7. Larose, C., Dommergue, A., De Angelis, M., Cossa, D., Averty, B., Maruszczak, N., Soumis, N., Schneider, D., Ferrari, C., 2010. Springtime changes in snow chemistry lead to new insights into mercury methylation in the Arctic. *Geochimica et Cosmochimica Acta* 74, 6263-6275.
8. Ahrens, L., Maruszczak, N., Rubarth, J., Dommergue, A., Nedjai, R., Ferrari, C., Ebinghaus, R., 2010. Distribution of perfluoroalkyl compounds and mercury in fish liver from high-mountain lakes in France originating from atmospheric deposition. *Environmental Chemistry* 7, 422-428.
9. Sprovieri, F., Pirrone, N., Ebinghaus, R., Kock, H., Dommergue, A., 2010. A review of worldwide atmospheric mercury measurements. *Atmospheric Chemistry and Physics* 10, 8245-8265.
10. Dommergue, A., Sprovieri, F., Pirrone, N., Ebinghaus, R., Brooks, S., Courteaud, J., Ferrari, C.P., 2010. Overview of mercury measurements in the Antarctic troposphere. *Atmospheric Chemistry and Physics* 10, 3309-3319.
11. Dommergue, A., Larose, C., Faïn, X., Clarisse, O., Foucher, D., Hintelmann, H., Schneider, D., Ferrari, C.P., 2010. Deposition of mercury species in the Ny-Ålesund

- area (79°N) and their transfer during snowmelt. *Environmental Science and Technology* 44, 901-907.
12. Larose, C., Berger, S., Ferrari, C., Navarro, E., Dommergue, A., Schneider, D., Vogel, T.M., 2010. Microbial sequences retrieved from environmental samples from seasonal Arctic snow and meltwater from Svalbard, Norway. *Extremophiles* 14, 205-212.
 13. Faïn, X., Ferrari, C.P., Dommergue, A., Albert, M.R., Battle, M., Severinghaus, J., Arnaud, L., Barnola, J.-M., Cairns, W., Barbante, C., Boutron, C., 2009. Polar firn air reveals large-scale impact of anthropogenic mercury emissions during the 1970s. *Proceedings of the National Academy of Sciences of the United States of America* 106, 16114-16119.
 14. Castro, L., Dommergue, A., Ferrari, C., Maron, L., 2009. A DFT study of the reactions of O₃ with Hg⁰ or Br. *Atmospheric Environment* 43, 5708-5711.
 15. Dommergue, A., Ferrari, C.P., Amyot, M., Brooks, S., Sprovieri, F., Steffen, A. 2009. Spatial coverage and temporal trends of atmospheric mercury measurements in polar regions. In *Mercury fate and transport in the global atmosphere: emissions, measurements and models*, ed. Pirrone, N., Mason, R.P., pp. 720: Springer
 16. Marteel, A., Gaspari, V., Boutron, C., Barbante, C., Gabrielli, P., Cescon, P., Cozzi, G., Ferrari, C., Dommergue, A., Rosman, K., Hong, S., Hur, S., 2009. Climate-related variations in crustal trace elements in Dome C (East Antarctica) ice during the past 672 kyr. *Climatic Change* 92, 191-211.
 17. Marteel, A., Boutron, C.F., Barbante, C., Gabrielli, P., Cozzi, G., Gaspari, V., Cescon, P., Ferrari, C.P., Dommergue, A., Rosman, K., Hong, S., Hur, S.D., 2008. Changes in atmospheric heavy metals and metalloids in Dome C (East Antarctica) ice back to 672.0 kyr BP (Marine Isotopic Stages 16.2). *Earth and Planetary Science Letters* 272, 579-590.
 18. Maron, L., Dommergue, A., Ferrari, C.P., Delacour-Larose, M., Faïn, X., 2008. How elementary mercury react in presence of halogen radicals and/or halogen anions: A DFT investigation. *Chemistry - A European Journal* 14, 8322-8329.
 19. Ferrari, C.P., Padova, C., Faïn, X., Gauchard, P.-A., Dommergue, A., Aspino, K., Berg, T., Cairns, W., Barbante, C., Cescon, P., Kaleschke, L., Richter, A., Wittrock, F., Boutron, C., 2008. Atmospheric mercury depletion event study in Ny-Alesund (Svalbard) in spring 2005. Deposition and transformation of Hg in surface snow during springtime. *Science of The Total Environment* 397, 167-177.
 20. Faïn, X., Ferrari, C.P., Dommergue, A., Albert, M., Battle, M., Arnaud, L., Barnola, J.M., Cairns, W., Barbante, C., Boutron, C., 2008. 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* 8, 3441-3457.
 21. Cairns, W.R.L., Ranaldo, M., Hennebelle, R., Turetta, C., Capodaglio, G., Ferrari, C.P., Dommergue, A., Cescon, P., Barbante, C., 2008. Speciation analysis of mercury in seawater from the lagoon of Venice by on-line pre-concentration HPLC-ICP-MS. *Analytica Chimica Acta* 622, 62-69.
 22. Steffen, A., Douglas, T., Amyot, M., Ariya, P., Aspino, K., Berg, T., Bottenheim, J., Brooks, S., Cobbett, F., Dastoor, A., Dommergue, A., Ebinghaus, R., Ferrari, C.,

- Gardfeldt, K., Goodsite, M.E., Lean, D., Poulain, A.J., Scherz, C., Skov, H., Sommar, J., Temme, C., 2008. A synthesis of atmospheric mercury depletion event chemistry in the atmosphere and snow. *Atmospheric Chemistry and Physics* 8, 1445-1482.
23. Faiñ, X., Grangeon, S., Bahlmann, E., Fritsche, J., Obrist, D., Dommergue, A., Ferrari, C.P., Cairns, W., Ebinghaus, R., Barbante, C., Cescon, P., Boutron, C., 2007. Diurnal production of gaseous mercury in the alpine snowpack before snowmelt. *Journal of Geophysical Research* 112, doi:10.1029/2007JD008520.
 24. Dommergue, A., Bahlmann, E., Ebinghaus, R., Ferrari, C., Boutron, C., 2007. Laboratory simulation of Hg⁰ emissions from a snowpack. *Analytical and Bioanalytical Chemistry* 388, 319-327.
 25. Aspmo, K., Gauchard, P.A., Steffen, A., Temme, C., Berg, T., Bahlmann, E., Banic, C., Dommergue, A., Ebinghaus, R., Ferrari, C., Pirrone, N., Sprovieri, F., Wibetoe, G., 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.
 26. Ferrari, C.P., Gauchard, P.A., Aspmo, K., Dommergue, A., Magand, O., Bahlmann, E., Nagorski, S., Temme, C., Ebinghaus, R., Steffen, A., Banic, C., Berg, T., Planchon, F., Barbante, C., Cescon, P., Boutron, C.F., 2005. Snow-to-air exchanges of mercury in an Arctic seasonal snow pack in Ny-Alesund, Svalbard. *Atmospheric Environment* 39, 7633-7645.
 27. Gauchard, P.A., Ferrari, C.P., Dommergue, A., Poissant, L., Pilote, M., Guehenneux, G., Boutron, C.F., Baussand, P., 2005. Atmospheric particle evolution during a nighttime atmospheric mercury depletion event in sub-Arctic at Kuujuarapik/Whapmagoostui, Quebec, Canada. *Science of the Total Environment* 336, 215-224.
 28. Gauchard, P.A., Aspmo, K., Temme, C., Steffen, A., Ferrari, C., Berg, T., Strom, J., Kaleschke, L., Dommergue, A., Bahlmann, E., Magand, O., Planchon, F., Ebinghaus, R., Banic, C., Nagorski, S., Baussand, P., Boutron, C., 2005. Study of the origin of atmospheric mercury depletion events recorded in Ny-Alesund, Svalbard, spring 2003. *Atmospheric Environment* 39, 7620-7632.
 29. Ferrari, C.P., Dommergue, A., Boutron, C.F., Jitaru, P., Adams, F.C., 2004. Profiles of Mercury in the snow pack at Station Nord, Greenland shortly after polar sunrise. *Geophysical Research Letters* 31.
 30. Ferrari, C.P., Dommergue, A., Boutron, C.F., Skov, H., Goodsite, M., Jensen, B., 2004. Nighttime production of elemental gaseous mercury in interstitial air of snow at Station Nord, Greenland. *Atmospheric Environment* 38, 2727-2735.
 31. Planchon, F.A.M., Gabrielli, P., Gauchard, P.A., Dommergue, A., Barbante, C., Cairns, W.R.L., Cozzi, G., Nagorski, S.A., Ferrari, C.P., Boutron, C.F., Capodaglio, G., Cescon, P., Varga, A., Wolff, E.W., 2004. Direct determination of mercury at the sub-picogram per gram level in polar snow and ice by ICP-SFMS. *Journal of Analytical Atomic Spectrometry* 19, 823-830.
 32. Dommergue, A., Ferrari, C.P., Boutron, C.F., 2003. First investigation of an original device dedicated to the determination of gaseous mercury in interstitial air in snow. *Analytical and Bioanalytical Chemistry* 375, 106-111.

33. Dommergue, A., Ferrari, C.P., Gauchard, P.A., Boutron, C.F., Poissant, L., Pilote, M., Jitaru, P., Adams, F.C., 2003. The fate of mercury species in a sub-arctic snowpack during snowmelt. *Geophysical Research Letters* 30.
34. Dommergue, A., Ferrari, C.P., Poissant, L., Gauchard, P.A., Boutron, C.F., 2003. Diurnal cycles of gaseous mercury within the snowpack at Kuujuarapik/Whapmagoostui, Quebec, Canada. *Environmental Science and Technology* 37, 3289-3297.
35. Dommergue, A., Ferrari, C.P., Planchon, F.A.M., Boutron, C.F., 2002. Influence of anthropogenic sources on total gaseous mercury variability in Grenoble suburban air (France). *Science of the Total Environment* 297, 203-213.
36. Ferrari, C.P., Dommergue, A., Veysseyre, A., Planchon, F.A.M., Boutron, C.F., 2002. Mercury speciation in the French seasonal snow cover. *Science of the Total Environment* 287, 61-69.
37. Poissant, L., Dommergue, A., Ferrari, C.P. 2002. Mercury as a global pollutant. In *From the Impact of Human Activities on our Climate and Environment to the Mysteries of Titan*. ERCA - Volume 5, ed. Boutron, C.F., pp. 143-160: EDP Sciences

Communications en conférence

1. Larose, C., Cecillon, S., Prestat, E., Berger, S., Lyon, D., Dommergue, A., Ferrari, C., Schneider, D., Vogel, T.M., 2010. Assessing interactions between snow chemistry and microbial populations in the snowpack: a metagenomic approach. *International Symposium on Microbial Ecology (ISME 13)*, Seattle, Washington, USA, 22–27 August.
2. Courteaud, J., Dommergue, A., Ferrari, C., Etheridge, D., Rubino, M., Petrenko, V., Courville, Z., 2010. Atmospheric mercury history reconstructed by firn air measurements at NEEM in Greenland. *International Polar Year Oslo Science Conference*, Oslo (Norway), 8–12 June.
3. Courteaud, J., Dommergue, A., Ferrari, C.P., 2010. Reactivity of mercury in the boundary layer of the Polar Plateau in East Antarctica (Dome Concordia Station). *International Polar Year Oslo Science Conference*, Oslo (Norway), 8–12 June.
4. Dommergue, A., Larose, C., Maruszczak, N., Coves, J., Schneider, D., Ferrari, C.P., 2010. Bioavailability of mercury deposited in Polar Regions. *International Polar Year Oslo Science Conference*, Oslo (Norway), 8–12 June.
5. Faïn, X., Dommergue, A., Larose, C., Ferrari, C.P., 2010. Mercury chemistry within the snowpack at Ny Alesund (79°N) during the polar night. *International Polar Year Oslo Science Conference*, Oslo (Norway), 8–12 June.
6. Jacobi, H.-W., Ciais, P., Gascard, J.C., Law, K., Masson-Delmotte, V., Paris, J.-D., Delmotte, M., Lavric, J.C., Ancellet, G., Ritz, C., Gallée, H., Dommergue, A., Vivier, F., Weill, A., Huret, N., Payan, S., 2010. The French contribution to the marine and atmospheric component of an Arctic Observatory. *International Polar Year Oslo Science Conference*, Oslo (Norway), 8–12 June.

7. Larose, C., Cecillon, S., Prestat, E., Berger, S., Lyon, D., Dommergue, A., Ferrari, C., Schneider, D., Vogel, T.M., 2010. Assessing interactions between snow chemistry and microbial populations in the snowpack: a metagenomic approach. International Polar Year Oslo Science Conference, Oslo (Norway), 8–12 June.
8. Larose, C., Dommergue, A., De Angelis, M., Cossa, D., Averty, B., Maruszczak, N., Soumis, N.S., Schneider, D., Ferrari, C.P., 2010. Seasonal changes in snow chemistry lead to new insights into mercury methylation in the Arctic. International Polar Year Oslo Science Conference, Oslo (Norway), 8–12 June.
9. Dommergue, A., 2009. Invited lecture: The mercury cycle. 3e Journée Expérience-Théorie, Toulouse, 4 December.
10. Ahrens, L., Maruszczak, N., Dommergue, A., Ferrari, C., Ebinghaus, R., 2009. Distribution of Polyfluoroalkyl Compounds and Mercury in Fish from High-mountain Lakes in France originating from Atmospheric Deposition. 29th International Symposium on Halogenated Persistent Organic Pollutants (Dioxin 2009), Beijing (China), 23 – 28 August.
11. Larose, C., Berger, S., Ferrari, C., Navarro, E., Dommergue, A., Maruszczak, N., Cecillon, S., Soumis, N.S., Schneider, D., Vogel, T.M., 2009. Assessing interactions between mercury and microbial populations in the snowpack: a metagenomic approach. BAGECO 10 Bacterial Genetics and Ecology – Coexisting on a Changing Planet, Uppsala (Sweden), 15–19 June.
12. Castro, L., Maron, L., Ferrari, C.P., Dommergue, A., 2009. A Theoretical Study of the destruction of Ozone by Hg and Br-. 9th International Conference on Mercury as a Global Pollutant, Guiyang (China), 7–12 June.
13. Clarisse, O., Foucher, D., Hintelmann, H., Dommergue, A., Ferrari, C.P., Larose, C., Fain, X., 2009. Mobility of methylmercury in the snow assessed by the DGT technique. 9th International Conference on Mercury as a Global Pollutant, Guiyang (China), 7–12 June.
14. Courteaud, J., Dommergue, A., Ferrari, C.P., 2009. Reactivity and speciation of mercury in Dome Concordia Station perennial snow pack, East Antarctica. 9th International Conference on Mercury as a Global Pollutant, Guiyang (China), 7–12 June.
15. Dommergue, A., Larose, C., Maruszczak, N., Fain, X., Ferrari, C.P., Courteaud, J., Cossa, D., Hintelmann, H., Clarisse, O., Foucher, D., Schneider, D., Larose, C., 2009. Are Atmospheric Mercury Depletion Events a source of bioavailable mercury ? Part II: Results from a field study in Ny-Ålesund, Svalbard (79°N). 9th International Conference on Mercury as a Global Pollutant, Guiyang (China), 7–12 June.
16. Ferrari, C.P., Dommergue, A., Larose, C., Maruszczak, N., Fain, X., Courteaud, J., 2009. Hg deposition in Ny-Ålesund Region: Stability, Evolution and Transfer. Part I: Results from a field study in Ny-Ålesund, Svalbard (79°N). 9th International Conference on Mercury as a Global Pollutant, Guiyang (China), 7–12 June.
17. Larose, C., Berger, S., Ferrari, C., Navarro, E., Dommergue, A., Maruszczak, N., Cecillon, S., Soumis, N.S., Schneider, D., Vogel, T.M., 2009. Assessing interactions between mercury and microbial populations in the snowpack: a metagenomic

- approach. 9th International Conference on Mercury as a Global Pollutant, Guiyang (China), 7–12 June.
18. Larose, C., Berger, S., Ferrari, C., Navarro, E., Dommergue, A., Maruszczak, N., Cecillon, S., Schneider, D., Vogel, T.M., 2009. Assessing interactions between mercury and microbial populations in the snowpack: a metagenomic approach. 9th International Conference on Mercury as a Global Pollutant, Guiyang (China), 7–12 June.
 19. Larose, C., Maruszczak, N., Ferrari, C.P., Dommergue, A., Courteaud, J., Schneider, D., 2009. Field validation of a mer-lux biosensor developed to measure bioavailable mercury in polar ecosystems. 9th International Conference on Mercury as a Global Pollutant, Guiyang (China), 7–12 June.
 20. Maron, L., Castro, L., Ferrari, C.P., Dommergue, A., 2009. Can an abiotic source of methylmercury exist? An answer from DFT study of reaction between Hg and halogenomethane 9th International Conference on Mercury as a Global Pollutant, Guiyang (China), 7–12 June.
 21. Maruszczak, N., Ferrari, C.P., Dommergue, A., Larose, C., Courteaud, J., Nedjai, R., Schneider, D., 2009. Molecular interactions of polar bacteria with mercury. Study of a potential entry path in the food chain. 9th International Conference on Mercury as a Global Pollutant, Guiyang (China), 7–12 June.
 22. Maruszczak, N., Nedjai, R., Maury-Brachet, R., Larose, C., Courteaud, J., Dommergue, A., Ferrari, C.P., 2009. Mercury contamination of alpine lakes: Influence of altitude and geographical position? 9th International Conference on Mercury as a Global Pollutant, Guiyang (China), 7–12 June.
 23. Dommergue, A., Ferrari, C.P., Delacour-Larose, M., Courteaud, J., Hennebelle, R., Larose, C., Maruszczak, N., 2007. La contamination des écosystèmes polaires par le mercure : un état des connaissances et des recherches actuelles. Conférence de l'Institut des Métaux en Biologie de Grenoble, Autrans (France), 20–21 December.
 24. Maron, L., Iché-Tarrat, N., Ferrari, C.P., Dommergue, A., Delacour-Larose, M., 2007. Une approche mixte théorie/expérience de la chimie du mercure. Conférence de l'Institut des Métaux en Biologie de Grenoble, Autrans (France), 20 – 21 December.
 25. Faïn, X., Ferrari, C., Dommergue, A., Albert, M., Severinghaus, J., Battle, M., Barnola, J.-M., Arnaud, L., Boutron, C., 2006. Recent atmospheric evolution of Gaseous Elemental Mercury concentrations revealed by firn air archive at Summit Station, Greenland. AGU Fall Meeting, San Francisco, CA (USA), 11–15 December.
 26. Steffen, A., Ferrari, C.P., Dommergue, A., Scherz, T., Lawson, G., 2006. The fate of Mercury in Arctic regions: New understanding of atmospheric chemical processes and mercury stability in snow. AGU Fall Meeting, San Francisco, CA (USA), 11–15 December.
 27. Faïn, X., Ferrari, C., Dommergue, A., Gauchard, P.-A., 2006. The Snowpacks, a Sink and a Source of Gaseous Mercury: An Overview of Oxidation and Reduction Mechanisms Involved in Arctic and Alpine Areas. 8th International Conference on Mercury as a Global Pollutant, Madison, WI (USA), 6–11 August.

28. Berg, T., Aspmo, K., Bahlmann, E., Banic, C., Deary, J., Dommergue, A., Ebinghaus, R., Ferrari, C., Gueheneux, G., Gauchard, P.-A., Gårdfelt, K., Landis, M., Magand, O., Munthe, J., Pirrone, N., Planchon, F., Sekkesæter, S., Sommar, J., Sprovieri, F., Steffen, A., Stevens, R.K., Temme, C., Urba, A., Valdal, A.K., Wangberg, I., 2004. Four years measurements of mercury depletion events (MDEs) at Ny-Ålesund, Svalbard. 7th International Conference on Mercury as a Global Pollutant, Ljubljana (Slovenia), 27 June – 2 July.
29. Ferrari, C.P., Gauchard, P.-A., Dommergue, A., Magand, O., Nagorski, S., Boutron, C., Temme, C., Bahlmann, E., Ebinghaus, R., Steffen, A., Banic, C., Aspmo, K., Berg, T., Planchon, F., Barbante, C., 2004a. Atmospheric particles evolution during Hg depletion events. 7th International Conference on Mercury as a Global Pollutant, Ljubljana (Slovenia), 27 June – 2 July.
30. Ferrari, C.P., Gauchard, P.-A., Dommergue, A., Magand, O., Nagorski, S., Boutron, C., Temme, C., Bahlmann, E., Ebinghaus, R., Steffen, A., Banic, C., Aspmo, K., Berg, T., Planchon, F., Barbante, C., 2004b. Hg deposition onto snow surface during Mercury Depletion Events in Ny-Alesund (Svalbard) from April to May 2003: Temporal and spatial evolutions. Evaluation of deposition and re-emission fluxes of Hg. 7th International Conference on Mercury as a Global Pollutant, Ljubljana (Slovenia), 27 June – 2 July.
31. Gauchard, P.-A., Dommergue, A., Ferrari, C.P., Poissant, L., Boutron, C., 2004. Mercury speciation into tropospheric clouds. 7th International Conference on Mercury as a Global Pollutant, Ljubljana (Slovenia), 27 June – 2 July.
32. Jitaru, P., Ferrari, C.P., Dommergue, A., Gauchard, P.-A., Boutron, C., Gabrielli, P., Barbante, C., Adams, F.C., 2004. Speciation Analysis of Mercury in the Polar Environment by multi-capillary Gas Chromatography-Inductively coupled Plasma Time-of-Flight Mass Spectrometry. 7th International Conference on Mercury as a Global Pollutant, Ljubljana (Slovenia), 27 June – 2 July.
33. Temme, C., Aspmo, K., Bahlmann, E., Banic, C., Berg, T., Dommergue, A., Ebinghaus, R., Ferrari, C., Gauchard, P.A., Magand, O., Pirrone, N., Planchon, F., Sprovieri, F., Steffen, A., 2004. Repeatability and reproducibility of data from different groups in Ny-Alesund during the Hg-Campaign 2003. 7th International Conference on Mercury as a Global Pollutant, Ljubljana (Slovenia), 27 June – 2 July.
34. Planchon, F.A.M., Barbante, C., Boutron, C.F., Bulat, S., Cescon, P., Cozzi, G., Dommergue, A., Ferrari, C., Gabrielli, P., Petit, J.R., 2003. Trace metals in accreted ice from the Vostok sub-glacial lake, Antarctica. EGS-AGU-EUG Joint Assembly, Nice (France), 06–11 April.
35. Dommergue, A., Ferrari, C.P., Gauchard, P.-A., Poissant, L., Boutron, C.F., 2003. Diurnal cycles of interstitial gaseous mercury inside a sub-arctic snow-pack prior to and during snowmelt events. Proceedings of the 12th International Conference on Heavy Metals in the Environment, Grenoble (France), 26–30 May. *Journal de Physique IV* 107, 389-392.
36. Ferrari, C.P., Dommergue, A., Boutron, C.F., 2003. Gaseous mercury distribution in interstitial air of snow pack in Station Nord, Greenland. Evidence of permanent

- mercury depletion event in the air of snow during polar sunrise. Proceedings of the 12th International Conference on Heavy Metals in the Environment, Grenoble (France), 26–30 May. *Journal de Physique IV* 107, 459-462.
37. Gauchard, P.-A., Dommergue, A., Ferrari, C.P., Laj, P., Boutron, C.F., 2003. Mercury speciation into tropospheric clouds. Proceedings of the 12th International Conference on Heavy Metals in the Environment, Grenoble (France), 26–30 May. *Journal de Physique IV* 107, 525-528.
 38. Gauchard, P.-A., Guéhenneux, G., Ferrari, C.P., Poissant, L., Dommergue, A., Boutron, C.F., Fourcade, M.-C., Baussand, P., 2003. Evidences of modifications in the size distribution of particles during a mercury depletion event at Kuujuarapik/Whapmagoostui, Québec (Canada). Proceedings of the 12th International Conference on Heavy Metals in the Environment, Grenoble (France), 26–30 May. *Journal de Physique IV* 107, 521-524.
 39. Gauchard, P.-A., Ferrari, C.P., Dommergue, A., Poissant, L., Boutron, C.F., 2003. In field kinetic experiments to better understand chemical mechanisms involved during mercury depletion events (MDE) : Preliminary results. Proceedings of the 12th International Conference on Heavy Metals in the Environment, Grenoble (France), 26–30 May. *Journal de Physique IV* 107, 529-532.
 40. Jitaru, P., Infante, H.G., Ferrari, C.P., Dommergue, A., Boutron, C.F., Adams, F.C., 2003. Present century record of mercury species pollution in high altitude alpine snow and ice. Proceedings of the 12th International Conference on Heavy Metals in the Environment, Grenoble (France), 26–30 May. *Journal de Physique IV* 107, 683-686.
 41. Planchon, F.A.M., Barbante, C., Boutron, C.F., Bulat, S., Cescon, P., Cozzi, G., Dommergue, A., Ferrari, C., Gabrielli, P., Petit, J.R., 2003. Trace elements in accreted ice from the Vostok sub-glacial lake, Antarctica: Initial results. Proceedings of the 12th International Conference on Heavy Metals in the Environment, Grenoble (France), 26–30 May. *Journal de Physique IV* 107, 1067-1070.
 42. Dommergue, A., Ferrari, C.P., Boutron, C.F., 2001. Mercury measurements in the alpine valley of Chamonix. 6th International Conference on Mercury as a Global Pollutant, Minamata (Japan), 14–17 October.
 43. Dommergue, A., Ferrari, C.P., Laj, P., Boutron, C.F., 2001. Mercury measurements in condensed and interstitial phase of clouds. 6th International Conference on Mercury as a Global Pollutant, Minamata (Japan), 14–17 October.
 44. Ferrari, C.P., Dommergue, A., Boutron, C.F., 2001. Mercury in ice cores : paleoindicator of global temperature changes ? 6th International Conference on Mercury as a Global Pollutant, Minamata (Japan), 14–17 October.
 45. Ferrari, C.P., Dommergue, A., Veyseyre, A., Planchon, F., Boutron, C.F., 2001. Mercury speciation in the french seasonal snow cover. 6th International Conference on Mercury as a Global Pollutant, Minamata (Japan), 14–17 October.
 46. Ferrari, C., Dommergue, A., Veyseyre, A., Planchon, F., Boutron, C., 2000. Atmospheric mercury monitoring in a peri-urban site in Champ sur Drac, France. Correlation with other pollutant levels and meteorological parameters. 11th

International Conference on Heavy Metals in the Environment, Ann Arbor, MI (USA), 6–10 August.

Diffusion de la science

Ouvrages grand public

Cap sur les pôles, 2011. Auteurs : Marie-Françoise André, Jean-Louis Étienne, Fabienne Lemarchand, Frédérique Rémy, 224p.

Ferrari CP et Dommergue A, 2009. Les neiges de l'Arctique contaminées par le mercure. Pôle Nord et Sud, n°2.

Ferrari CP et Dommergue A, 2008. Pluie de mercure sur l'Arctique. La Recherche, n°31 : le défi climatique.

Ferrari CP et Dommergue A, 2007. La pollution au mercure en région polaire, de l'atmosphère aux écosystèmes. Le Cercle Polaire.

Médias

Mercury et *cie*. Film de 52 minutes ; 2003 ; André TARGE ; C.N.R.S. Images Media & France 3

Terres Arctiques, 2007, Documentaire de Radio-Canada

La Croix, 8 février 2010, « Le taux de mercure dans l'atmosphère a diminué »

Radio Suisse Romande, émission « Impatience », 5 février 2010, « Baisse du mercure »

Le Journal du CNRS, n° 242, mars 2010, « L'atmosphère allégée en mercure »

Le Journal du CNRS, n°257, mars 2011, « En Arctique, il neige du mercure » par Vahé Ter Minassian

Terre et Nature, juin 2011, « L'Arctique, un observatoire de rêve pour étudier le climat » par Alexander Zelenka

Séminaires

Dommergue, A., 2001. Mercury in clouds. KORDI, Ansan (South Korea), 10 octobre.

Dommergue, A., 2004. Réactivité du mercure dans les manteaux neigeux.

Contamination des écosystèmes à la fonte des neiges. LEGI-LTHE, Grenoble (France), 5 février.

Dommergue, A., 2007. Past, present, and future cycle of mercury reconstructed using ice archives. Quantum Physics, U.o.G., Mainz (Germany), 19 novembre.

Dommergue, A., 2009. Invited lecture: The mercury cycle. 3e Journée Expérience-Théorie, Toulouse, 4 Décembre.

Annexe B : Mesure du mercure atmosphérique : instruments Tekran 2537, 1130 et 1135



Figure 17 Unité de mesure 1130/1135 (modules extérieurs) en maintenance sur l'île d'Amsterdam (Photo :Manuel Barret).

1. Mercure élémentaire gazeux

Le mercure élémentaire gazeux est mesuré lors de toutes nos campagnes à l'aide de plusieurs analyseurs 2537A (Tekran Inc., Canada). Le 2537A est un instrument qui couple pré-concentration du mercure par amalgamation avec l'or et détection par spectrophotométrie de fluorescence atomique. Il prélève l'air atmosphérique à un débit réglable entre 1.0 et 1.5 L/min à travers un tube en téflon de diamètre $\frac{1}{4}$ de pouce. Un piège fait de pastilles de chaux sodée puis un filtre téflon (pores : $\sim 0.2 \mu\text{m}$) permettent l'élimination de particules indésirables, de traces acides, de sels marins et d'humidité. L'air atmosphérique ainsi traité et entrant alors dans l'instrument passe sur un piège en or, sur lequel le mercure s'amalgame. L'amalgamation du mercure et de l'or étant réversible, le mercure est libéré par chauffage du piège en or à 600°C . La vapeur de mercure entre alors dans une cellule optique où elle est détectée par fluorescence atomique. La détection s'effectue

sous un flux d'argon ultra-pur afin d'éviter les phénomènes de quenching (désexcitation du mercure atomique excité non pas par fluorescence mais par transfert de son surplus d'énergie à des molécules absorbant à des énergies du même ordre de grandeur que le mercure comme O_2 par exemple). La présence de deux pièges en or en parallèle permet d'effectuer simultanément l'étape de prélèvement sur un piège (durée : 300 secondes) et d'analyse sur l'autre (chauffage, détection et refroidissement du piège), autorisant une mesure atmosphérique toutes les 5 minutes. La limite de détection du 2537A est évaluée à environ $0,1 \text{ ng/m}^3$ avec un débit de prélèvement de 1,5 L/min (7,5L prélevés en 300 secondes). L'instrument possède une source interne de perméation permettant de disposer de mercure élémentaire gazeux en équilibre avec sa phase liquide. Une calibration interne est alors possible, l'instrument étant capable de libérer une quantité précise de $\text{Hg}(0)_{(g)}$ imposée par l'expérimentateur. En principe une « auto-calibration » par jour est effectuée. Il est en outre toujours possible d'effectuer

une calibration « manuelle » en injectant à l'aide d'une micro-seringue électronique du mercure sous un flux d'air zéro (air dépourvu de mercure).

2. Espèces oxydées : RGM et HgP

Un système totalement automatique permettant la mesure du RGM, du HgP (fraction <math><2.5 \mu\text{m}</math>) et du Hg(0) a été développé par Tekran Inc., Canada. Il intègre un analyseur 2537A, le module 1130 pour la mesure du RGM et le module 1135 pour la mesure du HgP (Figure 18). L'air prélevé passe en entrée dans un impacteur éliminant les particules de diamètres >math>2.5 \mu\text{m}</math>, dans un dénudeur qui retient le RGM, sur un filtre en fibres de quartz qui retient le HgP puis est transporté via une ligne téflon vers un analyseur 2537A. L'ensemble impacteur, dénudeur, filtre et ligne Téflon est chauffé tout au long du prélèvement à 50°C. Un cycle dure généralement trois heures avec

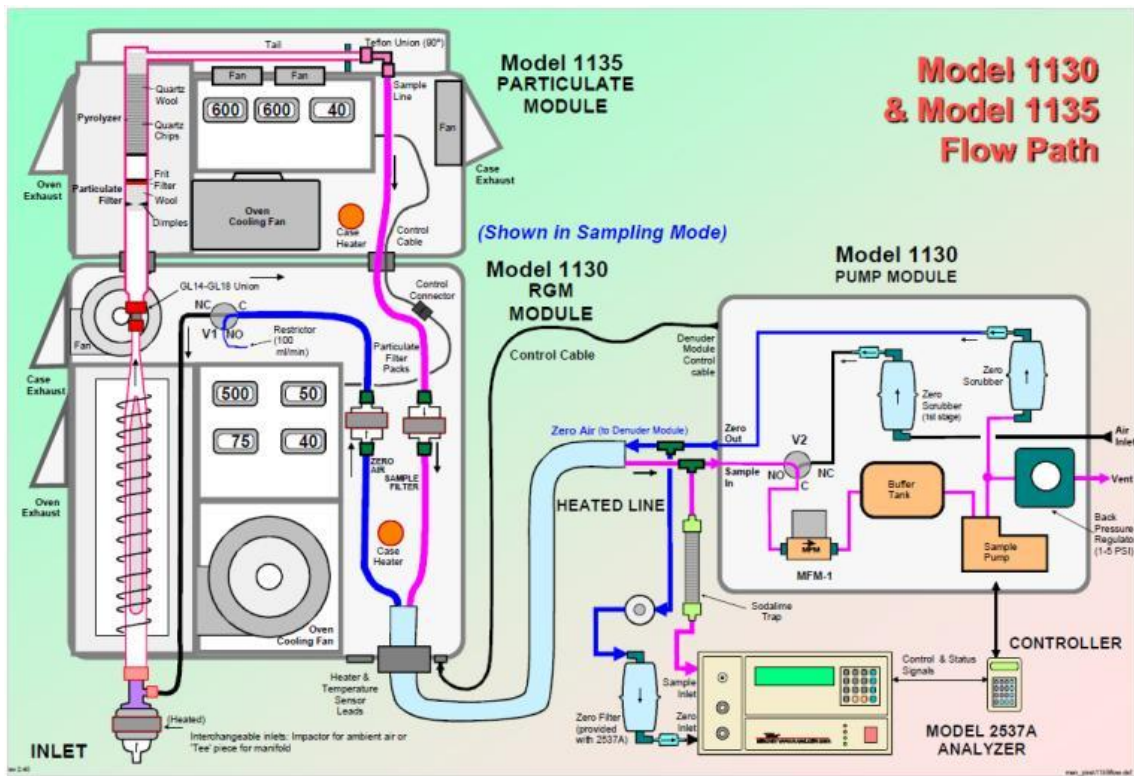


Figure 18 Schéma de principe de l'unité atmosphérique de spéciation Tekran 1130, 1135. Source : Tekran

deux heures de pompage d'air ambiant à 10 L/min à l'aide de la pompe du module 1130 pour le piégeage du RGM et du PM (durant ces deux heures, une mesure de Hg(0) est effectuée toutes les cinq minutes par dérivation de 7,5L d'air sortant du module 1135) et une heure durant laquelle le filtre puis le dénudeur sont chauffés sous flux d'air zéro généré par la pompe du module 1130 permettant la quantification du HgP et du RGM.

Annexe C : Mesure de mercure élémentaire gazeux dans l'air du névé

Ces paragraphes sont directement issus des travaux de thèse de Xavier Faïn (Faïn, 2007) et de Julien Courteaud (Courteaud, 2010).

1. Principe

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. 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 CO₂, nous y reviendrons. Après ce temps de purge, l'air extrait est l'air se trouvant à la profondeur considérée. L'air extrait du névé peut alors être introduit et transporté dans des bouteilles, qui seront analysées ultérieurement en laboratoire, ou analysées directement in-situ, ce qui est le cas du mercure.

2. Variante à Summit

Le site de forage a été choisi à 15 km de la base de Summit (72° 34,52' N ; 38° 27,23' W). On utilise un carottier électromécanique 12 pouces (Ice Coring and Drilling Services, ICDS, WI, EU) et un manchon en caoutchouc naturel de cinq mètres. Le système de pompage est fourni par ICDS. Aux deux extrémités du manchon sont montées des têtes en aluminium. La tête supérieure permet la connexion d'un câble de treuillage, d'une ligne de diamètre 3/2'' utilisée pour le gonflage du manchon et de deux lignes de diamètre 1/4'', l'une pour le prélèvement et l'autre pour la purge. Toutes les lignes utilisées sont en Dekabon (polyéthylène renforcé par une structure aluminium externe). Les connexions sont réalisées grâce à des raccords de type Swagelok. Un système de connecteurs directement installé sur la tête en aluminium permet de faire traverser le manchon par les lignes de prélèvement et de purge qui viennent alors déboucher au niveau de la tête inférieure. Sur la tête inférieure sont fixés deux disques en aluminium qui délimitent deux espaces sous le manchon. La ligne de purge vient déboucher dans l'espace supérieur et la ligne de prélèvement dans l'espace le plus bas. L'analyse du mercure élémentaire gazeux dans l'air du névé à Summit a été réalisée directement sur le terrain en couplant un analyseur Tekran 2537A au dispositif de pompage décrit précédemment. La perte de charge due à la longueur de la ligne de prélèvement (~120 mètres), et la résistance au pompage dans les couches les plus

profondes du névé nécessitent une pompe d'appoint, pompe téflon (Vacuumbrand MZ2C).

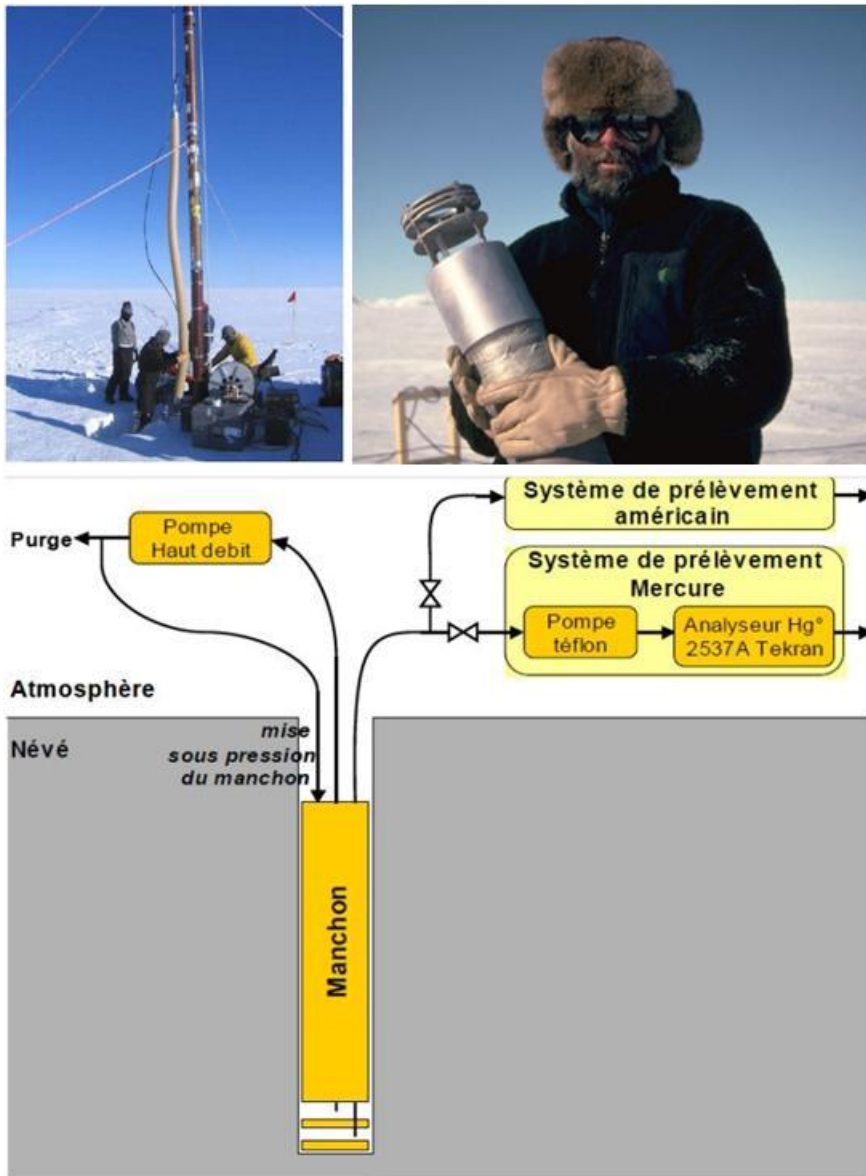


Figure 19 En haut à gauche : forage et insertion du manchon dans le trou de forage. En haut à droite : vue de la tête de prélèvement connectée au manchon. En bas : schéma de principe du système de pompage utilisé à Summit (Faïn, 2007)

3. Variante à NEEM

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 (77°25.89N, 51°06.44W, 2452 m). Le carottier utilisé est un carottier mécanique de 3 pouces, fourni par la logistique de NEEM, 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 *Cold Regions Research and Engineering Laboratory* (CRREL, US) 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 (*Commonwealth Scientific and Industrial Research Organisation*, 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.

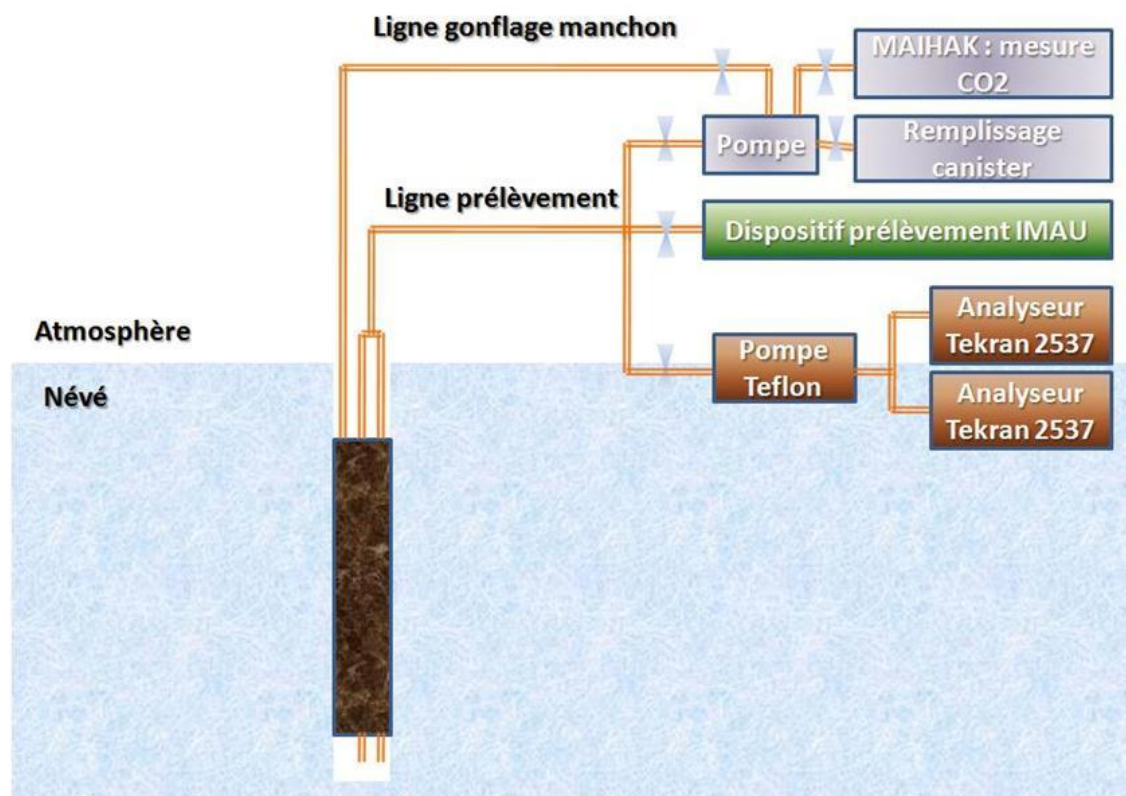


Figure 20 En bas à droite : photographie du carottier. En haut à droite : manchon. A gauche : schéma de principe du pompage. (Courteaud, 2010)

4. Variante à Dôme Concordia

Le pompage d'air a été effectué à proximité de la tour américaine, à 2 km à l'ouest de la station Concordia (75°06.1S, 123°23.7E, 3233 mètres). 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. 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 position de ces différentes lignes. 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 Vacuumbrand.

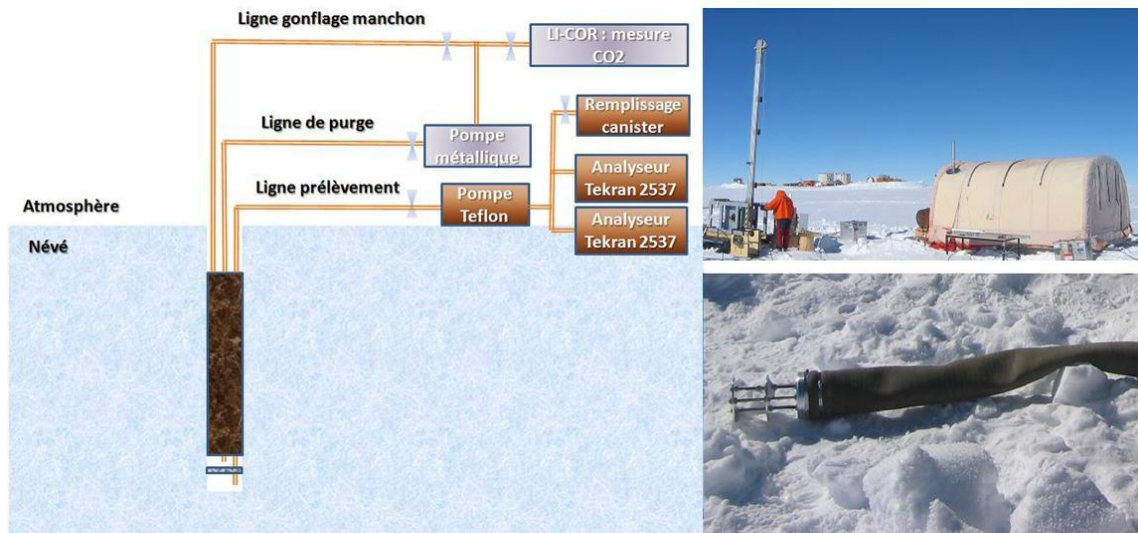


Figure 21 En haut à droite : zone de forage et carottier. En bas à droite : manchon et tête de manchon. A gauche : principe du pompage.