

■ **EN DEUX MOTS** ■ L'augmentation des teneurs en mercure observées ces dernières années dans les écosystèmes arctiques serait-elle liée à un phénomène atmosphérique propre à ces régions ? Cette hypothèse a été avancée récemment, après

la découverte d'événements très particuliers, « les pluies de mercure », qui, au cours du printemps arctique, déverseraient ce polluant sur la neige. En fondant, celle-ci libérerait le mercure dans les sols et rivières qui entrerait ainsi dans la chaîne alimen-

taire. De nouvelles études mettent l'accent sur le rôle actif du manteau neigeux : il pourrait concentrer et stocker le mercure avant de le relâcher en fondant, cela en fonction des conditions de température et d'insolation.

Pluie de mercure sur l'Arctique

Les populations des contrées polaires sont-elles menacées par une pollution au mercure ? Sa présence de plus en plus forte dans la chaîne alimentaire des écosystèmes de haute latitude inquiète. En surveillant l'évolution de concentrations de ce polluant au-dessus des régions arctiques, les spécialistes de la chimie de l'atmosphère ont découvert un nouveau phénomène.

Christophe Ferrari,
maître de conférences
à l'université Joseph-Fourier
de Grenoble (Polytech),
travaille au laboratoire
de glaciologie et géophysique
de l'environnement du CNRS
(UMR 5183). Il est membre
de l'Institut universitaire
de France.
ferrari@lgge.obs.ujf-
grenoble.fr

Depuis une vingtaine d'années, les concentrations en mercure, plus précisément de sa forme la plus toxique, le méthylmercure, n'ont cessé d'augmenter dans les écosystèmes arctiques, des poissons aux ours polaires en passant par les mammifères marins [1]. Dans les lacs canadiens, l'ensemble des espèces piscicoles ont dépassé les valeurs jugées limites* pour une consommation régulière. Et récemment, en Norvège, la viande de baleine a, pour la même raison, été interdite aux femmes enceintes. Dès que l'on parle de pollution au mercure, surgit immédiatement le spectre de la contamination catastrophique de Minamata au Japon qui fit plus d'un millier de morts dans les années cinquante (lire « Le spectre de Minamata », p. 40). On est heureusement bien loin d'une telle situation dans les régions de hautes latitudes. Mais pour fixer les idées une étude menée entre 1970 et 1992 sur 38 000 Canadiens nés et vivant sur l'ensemble du territoire a montré que 9 000 d'entre eux avaient des concentrations de méthylmercure dans le sang supérieures à 20 microgrammes par litre ($\mu\text{g/l}$). Ces concentrations dépassaient les 100 $\mu\text{g/l}$ chez 610 personnes, le seuil au-dessus duquel il existe un risque pour la santé selon les critères de l'Organisation mondiale de la santé (au-delà de 330 $\mu\text{g/l}$, les dommages sont considérés irréversibles).

Cette situation préoccupante a conduit les spécialistes de la chimie de l'atmosphère polaire à s'interroger sur les causes de cette accumulation. En effet, si, dans le cas de l'intoxication de Minamata, l'origine de la pollution était connue, les raisons d'une augmentation des niveaux de ce polluant dans les écosystèmes arctiques restaient floues. Les écosystèmes de haute latitude, éloignés des sources d'émissions, tant naturelles qu'anthropiques (lire « D'où vient le mercure ? », p. 38), ne doivent donc *a priori* leur mercure qu'aux seules retombées de la pollution atmosphérique globale.

Du ciel aux poissons

Dans l'atmosphère, le mercure se trouve essentiellement sous la forme de mercure élémentaire gazeux (Hg^0). Sa durée de vie est en moyenne d'un an, un laps de temps suffisant pour assurer une concentration quasi homogène, dans toute la troposphère*, d'environ 1,5 nanogramme par mètre cube (ng/m^3). Ce mercure élémentaire peut être oxydé et donner la forme divalente* et réactive du métal, qui se concentre facilement dans l'eau ou se fixe sur des particules. Celle-ci se dépose donc beaucoup plus facilement. Et ensuite, dans les eaux, les sols ou les sédiments, elle peut à son tour être transformée par des processus

* **Les valeurs limites** des teneurs en mercure dans les poissons varient, selon les espèces et les pays, de 0,3 $\mu\text{g/g}$ à 1 $\mu\text{g/g}$.



EN AOÛT 2004, LE NAVIRE POLARSTERN SILLONNAIT L'Océan ARCTIQUE, par 82° nord et 8° ouest, lors d'une campagne de mesures organisée pour comprendre, entre autres, l'origine des pluies de mercure. Un suivi régulier des concentrations en mercure dans l'atmosphère est aussi assuré par diverses équipes internationales en plusieurs sites de mesures (en haut à droite).

biologiques en méthylmercure. C'est cette forme toxique qui est ingérée par les organismes vivants. Elle s'accumule tout au long de la chaîne alimentaire et peut ainsi atteindre, en bout de chaîne, des concentrations un million de fois plus fortes que celles mesurées dans l'eau de surface. C'était donc aux spécialistes de l'atmosphère polaire qu'il revenait de comprendre pourquoi ces retombées étaient aussi fortes dans les régions polaires.

Une première voie s'est dessinée avec la découverte, en 1998, d'un phénomène atmosphérique très particulier, les « pluies de mercure ». Au printemps de cette année-là, William Schroeder, Alexandra Steffen et leurs collègues de l'agence gouvernementale « Environnement Canada », à Toronto, mesuraient simultanément les concentrations de mercure élémentaire et de l'ozone dans l'atmosphère à Alert, dans le Grand Nord du Canada [fig. 1]. Ce faisant, ils ont observé pour la première fois des chutes brutales de teneurs en mercure élémentaire gazeux [2]. En une dizaine de minutes, ces concentrations pouvaient passer de 1,5 ng/m³ à moins de 0,1 ng/m³, comme

si l'atmosphère se vidait de son mercure élémentaire. Depuis ces premières observations, plusieurs équipes ont détecté et enregistré en différents sites de l'Arctique de telles pluies de mercure pouvant durer de quelques heures à quelques jours [fig. 1]. Elles font aujourd'hui l'objet d'un suivi régulier chaque année au printemps, de mars à juin, en différentes stations de mesure à Barrow en Alaska, à Station Nord au Groenland, à Kuujjuarapik au Québec et enfin à Ny-Ålesund, au Spitzberg. Plus récemment, des collègues allemands, Ralf Ebinghaus et Christian Temme du GKSS de Hambourg en ont même observé en Antarctique, à la base de Nuymayer située près de la côte atlantique [3].

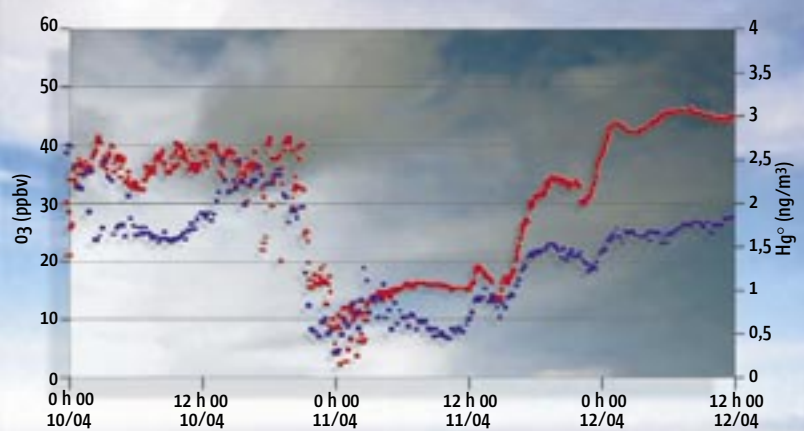
Tous ces enregistrements ont montré que les chutes de mercure élémentaire s'accompagnent toujours d'une forte diminution de l'ozone atmosphérique [fig. 2]. Ces fortes corrélations entre les concentrations de mercure élémentaire gazeux et d'ozone suggéraient une piste quant à l'origine de ces « pluies » : les mécanismes chimiques en jeu doivent impliquer ces deux molécules. En suivant cette ⇒

* **La troposphère** est la partie la plus basse de l'atmosphère. Elle s'étend en moyenne jusqu'à 12 kilomètres d'altitude.

* **Le mercure divalent** correspond à la forme oxydée au degré +II, c'est-à-dire qui a cédé deux électrons, d'où l'appellation Hg(II).

© POLARSTERN-ARKXX/2, C. FERRARI

Fig.2 Pluie de mercure sur Kuujjuarapik



UNE CHUTE DES CONCENTRATIONS de mercure élémentaire gazeux (en bleu) a été enregistrée à la station Kuujjuarapik au Québec le 10 avril 2002, en fin de journée. Les mesures simultanées des teneurs en ozone (en rouge) montrent une évolution similaire des deux gaz entre le 10 et le 12 avril. SOURCE : LAURIER POISSANT, ENVIRONNEMENT CANADA

⇒ piste, Steve Lindberg, du laboratoire américain d'Oak Ridge, a proposé un premier scénario au début des années 2000 : selon lui, le mercure élémentaire gazeux serait oxydé par des formes réactives du brome produites par les sels marins contenus dans la neige [4]. En effet, le bromure de sodium (NaBr), un sel marin présent dans les embruns émis par les océans, peut être transformé chimiquement sur une surface gelée, les cristaux de glace par exemple, en molécules de brome (Br_2). Ce gaz est donc plus abondant au printemps quand l'eau, libérée des glaces, dégage plus d'embruns. De plus, dans les conditions d'insolation polaires printanières, les molécules de brome peuvent être facilement cassées par le rayonnement solaire. Or, les atomes de brome ainsi dissociés (Br^*) sont extrêmement réactifs vis-à-vis de l'ozone et du mercure. Ce serait donc eux qui oxydéraient le mercure élémentaire et détruiraient l'ozone, provoquant les pluies de mercure au cours du printemps arctique. Le mercure ainsi converti en sa forme divalente, qui, on l'a vu, se dépose plus rapidement, se déverserait sur les surfaces neigeuses et dans les premiers centimètres

[1] R. Wagemann *et al.*, *The Science of the Total Environment*, 186, 41, 1996.

[2] W.H. Schroeder *et al.*, *Nature*, 394, 331, 1998.

[3] R. Ebinghaus *et al.*, *Environmental Science and Technology*, 36, 1238, 2002.

[4] S.E. Lindberg *et al.*, *Environmental Science and Technology*, 36, 1245, 2002.

[5] A. Dommergue *et al.*, *Analytical and Bioanalytical Chemistry*, 375, 106, 2003.

D'où vient le mercure ?

■ LE MERCURE EST INJECTÉ DANS L'ATMOSPHÈRE PAR DES SOURCES NATURELLES ET ANTHROPIQUES.

Les premières, les sources naturelles, sont les océans, les sols et, de façon plus ponctuelle, les volcans. Vient ensuite le mercure émis par les activités humaines : l'incinération des déchets, ainsi que les combustions de divers types (carburants fossiles, charbon, etc.) arrivant en tête. En France, on estime qu'elles contribuent aux émissions à hauteur de 60 %. La production de chlore et de soude par électrolyse avec des cathodes de mercure reste une source non négligeable de ce toxique, notamment dans l'Hexagone où elle serait à l'origine de 10 à 20 % des émissions.

de neige. Et au moment de la fonte du manteau neigeux il passerait dans l'eau et pourrait alors être transformé en méthylmercure.

Les premières mesures de mercure divalent dans la neige attestent bien d'une accumulation soudaine, les quantités pouvant y être multipliées jusqu'à cinquante fois dans certains cas. Ce scénario a aussi été très vite conforté par les observations du satellite ERS-2 de l'Agence spatiale européenne, qui cartographie la distribution des composés chimiques dans la troposphère. Elles ont en effet révélé la présence de brome réactif, sous forme d'atomes isolés ou associés à de l'oxygène au moment des pluies de mercure. Si l'on considère l'épisode du 10 avril 2002 enregistré à Kuujjuarapik par exemple, la carte de l'hémisphère nord exhibe des concentrations de cette forme de brome particulièrement fortes ce jour-là, notamment dans la baie de Hudson, où se situe le site de mesure.

Influence océanique

Les pluies de mercure ont certes toujours été enregistrées en zone côtière, près des sources de brome. Cependant, la proximité de l'océan ne suffit pas à les déclencher. En effet, nos collègues allemands du GKSS de Hambourg, Ralf Ebinghaus en particulier, qui mesurent depuis une dizaine d'années maintenant le mercure élémentaire gazeux et l'ozone à Mace Head sur la côte ouest de l'Irlande, n'ont jamais enregistré ce type d'événements. Quelles sont alors les conditions qui président à ce type de réactions très particulières ?

Depuis la découverte des pluies de mercure en 1998 par William Schroeder, les spécialistes avaient uniquement porté leur attention sur l'atmosphère, négligeant un autre compartiment important dans ces régions, le manteau neigeux saisonnier. Dans le scénario de Steve Lindberg, la couche de neige ne joue qu'un rôle passif, libérant en fondant le métal dans les sols et les rivières. Mais est-elle si passive ?

En 2001, avec Aurélien Dommergue au laboratoire de glaciologie et géophysique de l'environnement à Grenoble, nous avons entrepris d'étudier de plus près ce manteau neigeux, non seulement pour cerner son rôle dans le déclenchement des pluies toxiques mais aussi pour évaluer ses capacités à stocker du mercure. Nous avons ainsi mis au point un système portable de prélèvement et d'analyse de la neige elle-même, et également de l'air piégé entre les cristaux appelé « air interstitiel » de manière à y suivre l'évolution du mercure [5].

Au printemps 2002, nous avons réalisé les deux premières campagnes de mesure en Arctique avec le soutien de l'institut Paul-Émile-Victor. L'une à Station Nord au Groenland et l'autre à Kuujjuarapik au Canada. Sur les deux sites, nous avons mesuré les concentrations de mercure élémentaire dans un manteau neigeux saisonnier de 100 à 120 centimètres d'épaisseur. Résultat : elles diminuent de manière exponentielle avec la profondeur, passant de 1,6 ng/m³ en surface à environ 0,1 ng/m³ à la base de la couche.

Une telle diminution peut s'expliquer uniquement par une transformation chimique du mercure gazeux sous l'effet des composés bromés dans l'air interstitiel de la neige [6]. Ce mercure divalent, produit par le manteau neigeux lui-même, s'ajoute ainsi à celui déposé par les pluies et renforce le rôle de puits de mercure de la neige. Même si ce deuxième apport joue à la marge (en termes de flux, il représente environ 0,01 nanogramme par mètre carré par heure (ng/m²/h)). Mais le rôle du manteau ne s'arrête pas là. Sur chacun de ces deux sites, nous avons aussi observé un autre phénomène dans l'air piégé. La concentration de mercure élémentaire gazeux y augmente au cours de la journée. Et ce, dès l'apparition des premiers rayons du soleil. Elle y dépasse même la concentration extérieure: il y a donc forcément aussi production de mercure élémentaire gazeux [7]. Cette production suit parfaitement le taux d'insolation et est beaucoup plus forte dans les premiers centimètres de la neige qu'en profondeur. Elle est donc très probablement liée à des phénomènes photochimiques. Ce gaz fabriqué dans l'air piégé s'échappe-t-il de la neige? Nous avons évalué le flux qui repart vers l'atmosphère entre 1,6 et 6,5 ng/m²/h selon les conditions d'insolation qui varient d'un jour à l'autre en fonction de la couverture nuageuse, etc. Comme nous ne pouvons pas encore établir un bilan des

quantités échangées sur l'année ou la saison, il reste cependant difficile d'estimer le bilan global de ces deux phénomènes, imprégnation et réémission qui se produisent à l'intérieur du manteau neigeux.

Cependant, au final, lors de la fonte de ce dernier au printemps, les mesures montrent que seulement 15 à 20 % du mercure est émis sous forme de gaz élémentaire vers l'atmosphère, alors que dans la neige la concentration en mercure réactif décroît de plus de 60 à 80 % [8].

Poumon de neige

Le manteau neigeux polaire est donc loin d'être inerte vis-à-vis du mercure et serait aussi un véritable réservoir tampon, le libérant sur une période courte au moment de la fonte de la neige. Qui plus est, capable d'être à la fois le siège d'une transformation chimique du mercure gazeux présent dans l'air interstitiel et celui d'une production de ce même mercure élémentaire, ce réservoir jouerait un double rôle. L'image qui vient à l'esprit est celle du poumon, un poumon qui d'une part respire et incorpore le mercure, et d'autre part expire et rejette du mercure.

Mais à quel rythme et en quelles proportions fait-il l'un ou l'autre? À y regarder de plus près il apparaît qu'au moment des mesures sur le site groenlandais, le ⇨

[6] C.P. Ferrari et al., *Geophys. Res. Lett.*, 31, L03401, 2004.

[7] A. Dommergue et al., *Environmental Science and Technology*, 37, doi: 10.1021/es026242b, 2003.

[8] A. Dommergue et al., *Geophys. Res. Lett.*, 30 (12), 1621, 2003.

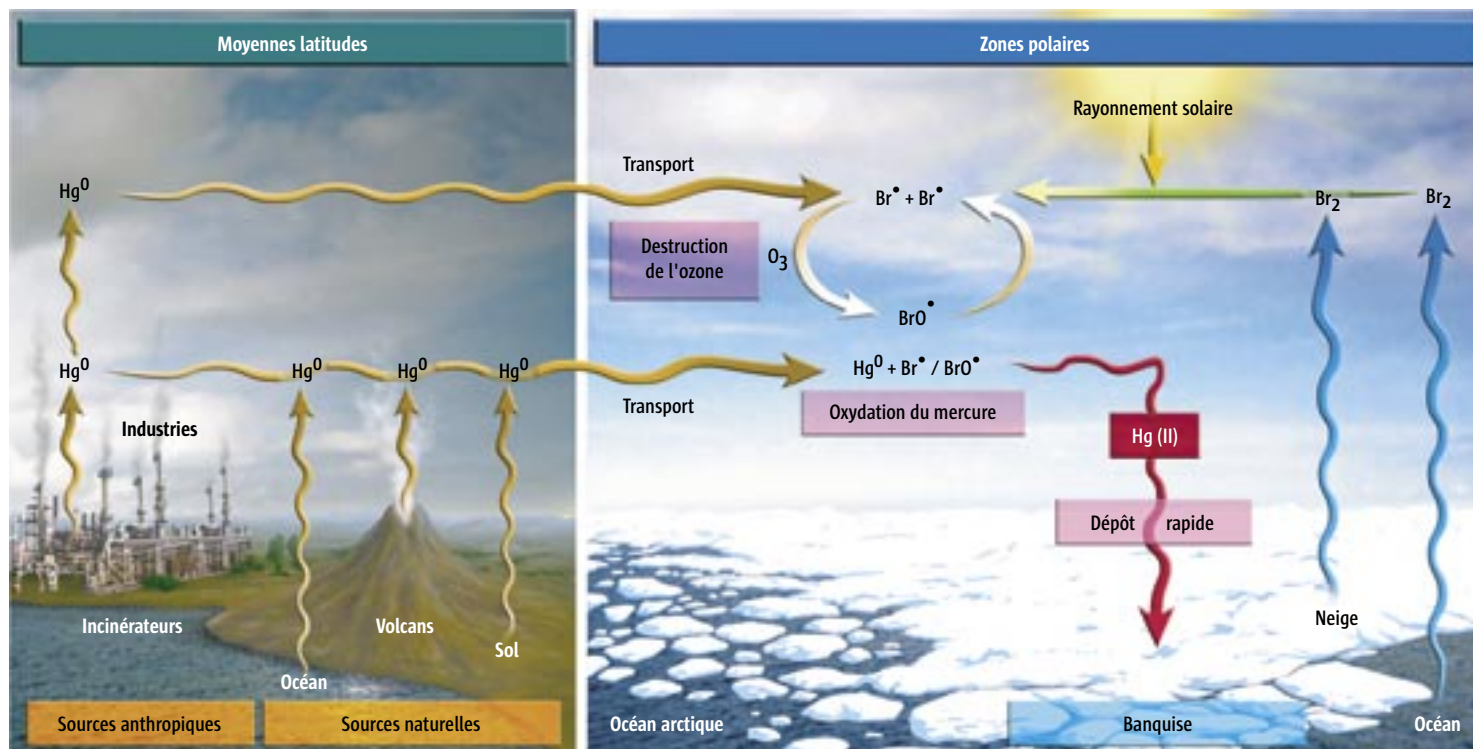


Fig.3 Le déclenchement d'une pluie de mercure

LE MERCURE ÉLÉMENTAIRE GAZEUX (Hg⁰) est émis aux moyennes latitudes par les sources naturelles ou les activités humaines (à gauche). Il gagne les régions de hautes latitudes au gré des courants atmosphériques. Au printemps polaire,

les molécules de brome gazeux (Br₂) issues des sels marins apportés par les embruns océaniques sont cassées par le rayonnement solaire, en atomes isolés de brome (Br[•]). Ces derniers oxydent le mercure élémentaire et détruisent l'ozone. Lors de cette destruction, des radicaux BrO[•] se forment et, eux aussi, oxydent le mercure élémentaire. Celui-ci, converti en sa forme divalente (Hg(II)) se déverse alors en pluie sur le manteau de neige.



© CHRISTIAN TEMME

CES INSTRUMENTS INSTALLÉS À NY-ÅLESUND AU SPITZBERG ont permis de mesurer les différentes formes de mercure dans l'atmosphère et dans la neige en mai 2003 et 2004.

⇒ manteau neigeux se comportait plutôt comme un puits de mercure, oxydant plus de mercure élémentaire qu'il n'en réémettait. En revanche, sur le site canadien, c'est l'émission du mercure élémentaire qui dominait, sauf la nuit. Or, la principale distinction entre ces deux campagnes de mesures tenait aux conditions de température et d'insolation. Celle du Groenland s'est déroulée de la fin février à la fin mars, au tout début du lever de soleil polaire. Les températures de l'air oscillaient entre -30 et -45 °C, la neige atteignant quant à elle -10 °C à 1 mètre de profondeur et -25 °C à 20 centimètres. Au Canada, la campagne à Kuujuarapik a eu lieu début avril, quand le soleil est déjà haut. L'air ambiant y avoisinait les -5 à -10 °C et le manteau -8 °C à -2 °C.

Plus encore que la présence de neige, la température et l'insolation seraient-elles les paramètres déterminants? Nos dernières campagnes de mesures, menées avec Pierre-Alexis Gauchard et Olivier Magand, vont dans ce sens [9]. La plus récente, réalisée à bord du navire Polarstern dans l'océan

Arctique au cours de l'été 2004, avait essentiellement pour but d'identifier les paramètres clés dans le déclenchement des pluies. Pendant plus d'un mois, du 14 juillet au 31 août, nous avons mesuré en continu le mercure élémentaire gazeux et l'ozone atmosphériques. Toutes les conditions étaient réunies pour que du brome gazeux soit émis, soit par l'eau de mer, libre entre les blocs de

glace, soit par la neige déposée à la surface de ces blocs. Pourtant, nous n'avons observé aucune pluie! Il y a bien eu émissions de brome, mais pas les conditions nécessaires pour transformer le brome gazeux en atomes réactifs.

Température décisive

Là encore, la différence essentielle par rapport à nos campagnes printanières tenait à la température, comprise entre -5 °C et $+2$ °C; alors qu'il faisait moins de -10 °C à -15 °C lors des pluies de mercure enregistrées au Groenland et au Canada. Nous sommes donc convaincus aujourd'hui que, pour activer la production de brome gazeux qui déclenche les pluies de mercure, le thermomètre doit descendre au-dessous de -10 à -15 °C degrés au printemps. Pour nous, la température et l'insolation sont donc bien les paramètres déterminants. De plus, une fois le mercure lessivé de l'atmosphère, ce seraient encore ces paramètres qui réguleraient le comportement du manteau neigeux: tantôt puits, tantôt source. Pour garder l'image du poumon, ces deux paramètres imposeraient un double rythme d'inspiration et d'expiration, au cours de la journée d'une part et saisonnier de l'autre, car au tout début du printemps l'irradiation solaire est plus faible qu'en pleine saison. Mais sur ce point, nous n'en sommes qu'au stade des hypothèses.

Quoi qu'il en soit, toutes ces avancées montrent que les conditions requises pour vider l'atmosphère de son mercure et le concentrer dans la neige sont très particulières. En découlent de nouvelles questions. On peut ainsi se demander si ce phénomène, que l'on croyait au départ assez courant aux hautes latitudes, n'est pas beaucoup plus restreint et local. Dans ce cas, il ne serait peut-être pas la bonne explication à la hausse de méthylmercure relevée dans ces écosystèmes. On peut aussi s'interroger sur l'ancienneté de ces phénomènes: ont-ils toujours existé ou au contraire sont-ils récents? Nous travaillons actuellement sur ce point à Grenoble, notamment Xavier Faïn, en cherchant à détecter et à analyser les pluies de mercure du passé, un peu comme la paléoclimatologie reconstruit les anciens événements climatiques. Nous commençons également à étudier les accumulations de mercure dans les écosystèmes alpins, car pour l'instant les travaux étaient surtout focalisés sur les régions polaires. Par ailleurs, et c'est rassurant, les derniers inventaires des émissions de mercure à l'échelle globale montrent qu'elles seraient en légère diminution depuis 1990, en percevons-nous bientôt les conséquences? ■ C. F.

POUR EN SAVOIR PLUS

- Le site du laboratoire de glaciologie et géophysique de l'environnement où Christophe Ferrari travaille avec Claude Boutron : <http://lgge.obs.ujf-grenoble.fr/>
- Institut Paul-Émile-Victor : www.ifremer.fr/ifrtp/
- Cartes satellitaires G.O.M.E. : www-iup.physik.uni-bremen.de/gome/

[9] P.A. Gauchard *et al.*, *The Science of the Total Environment*, sous presse.

Le spectre de Minamata

■ EN 1956, LE DÉVERSEMENT ACCIDENTEL DE MERCURE D'ORIGINE INDUSTRIELLE dans la baie de Minamata au Japon provoqua le plus grand empoisonnement au mercure. La population, se nourrissant en grande partie des produits de la mer, a ingéré de fortes doses de méthylmercure, un neurotoxique pour l'homme, accumulé tout au long de la chaîne alimentaire côtière. Dans les quinze ans qui ont suivi l'accident, 2264 cas d'intoxication ont été répertoriés dont 1436 mortels.