

Université du Québec

INRS-ETE

Les réactions d'oxydoréduction du Hg  
dans l'eau de surface et la neige

Par

Janick D. Lalonde

Thèse présentée pour l'obtention du grade de Philosophiæ doctor (Ph.D.)  
en Sciences de l'eau

Jury d'évaluation

Président du jury et  
Examinateur externe

William H. Schroeder  
Environnement Canada

Examinateur externe

Émilien Pelletier  
Université du Québec à Rimouski

Examinateur interne

Jean-Christian Auclair  
INRS-ETE

Examinateur interne

Gerald Jones  
INRS-ETE

Directeur de recherche

Marc Amyot  
INRS-ETE  
Université de Montréal



## Avant-propos

Cette thèse comprend quatre publications auxquelles ont participé différents auteurs. La contribution des auteurs se répartit comme suit:

1. Lalonde, J.D., M. Amyot, A.M.L. Kraepiel, et F.M.M. Morel. 2001. Photooxidation of Hg<sup>0</sup> in artificial and natural waters. Environ. Sci. Technol. 35: 1367-1372.

**J.D. Lalonde:** Conception et réalisation du projet, analyse de données et rédaction initiale et finale du manuscrit.

**M. Amyot:** Conception du projet, rédaction initiale et finale du manuscrit.

**A.M.L. Kraepiel:** Conception du projet, rédaction finale du manuscrit.

**F.M.M. Morel:** Conception du projet, rédaction finale du manuscrit.

2. Lalonde, J.D., M. Amyot, J. Orvoine, F.M.M. Morel, et J.-C. Auclair. 2002. Photo-induced oxidation of Hg<sup>0</sup><sub>(aq)</sub> in the waters from the St.Lawrence River estuary. Ce manuscrit sera soumis sous peu.

**J.D. Lalonde:** Conception et réalisation du projet, analyse de données et rédaction initiale et finale du manuscrit.

**M. Amyot:** Conception du projet, rédaction finale du manuscrit.

**J. Orvoine:** Réalisation du projet.

**F.M.M. Morel:** Conception du projet, rédaction finale du manuscrit.

**J.-C. Auclair:** Analyse de données et rédaction finale du manuscrit.

3. Lalonde, J.D., A.J. Poulain, et M. Amyot. 2002. The role of mercury redox reactions in snow on snow-to-air mercury transfer. Environ. Sci. Technol. 36: 174-178.

**J.D. Lalonde:** Conception et réalisation du projet, analyse de données et rédaction initiale et finale du manuscrit.

**A.J. Poulain:** Réalisation du projet.

**M. Amyot:** Conception et rédaction finale du manuscrit.

4. Lalonde, J.D., M. Amyot, M.-R. Doyon, et J.-C. Auclair. 2002. Photo-induced Hg(II) reduction in snow from the remote and temperate Experimental Lakes Area (Ontario, Canada). J. Geophys. Res. Manuscrit accepté le 14 mars 2002.

**J.D. Lalonde:** Conception et réalisation du projet, analyse de données et rédaction initiale et finale du manuscrit.

**M. Amyot:** Conception et rédaction finale du manuscrit.

**M.-R. Doyon:** Réalisation du projet.

**J.-C. Auclair:** Analyse de données et rédaction finale du manuscrit.

## Résumé

Le mercure (Hg) est un élément naturel dont le cycle biogéochimique a été perturbé par l'homme. Il est généralement accepté que les émissions anthropiques aient contribué à augmenter les concentrations en Hg localement et globalement. Dans l'environnement, le Hg se comporte différemment des autres métaux traces puisque dans son état réduit ( $Hg^0$ ), il est volatile alors que dans son état oxydé, ( $Hg(II)$ ) il peut être méthylé. Une fois émis dans l'atmosphère, il est estimé que le  $Hg^0$  naturel ou anthropique est assez stable pour y demeurer environ une année avant d'être oxydé en  $Hg(II)$ . Une fois oxydé, le  $Hg(II)$  beaucoup moins volatile et plus soluble dans l'eau se fait lessiver par les aérosols atmosphériques, la pluie et la neige. De cette façon, le Hg émis près des centres urbains peut atteindre des régions éloignées et en pénétrer la chaîne trophique de sorte que l'on peut retrouver des concentrations élevées en Hg dans la chair de poissons pêchés dans ces régions.

Les échanges de Hg aux interfaces eau/air et neige/air ont le potentiel d'influencer le Hg disponible aux écosystèmes aquatiques. Les pertes de Hg au-dessus des surfaces d'eau par volatilisation du  $Hg^0$  peuvent faire diminuer le Hg total disponible pouvant s'introduire dans les systèmes aquatiques, Hg qui est potentiellement méthylable et donc bioaccumulable dans la chaîne trophique. Similairement, les pertes de Hg au-dessus des surfaces de neige diminuent le Hg disponible aux écosystèmes lors de la fonte des neiges.

L'objectif de cette recherche est d'étudier les réactions d'oxydoréduction du Hg, en eau de surface et dans la neige au sol, qui favorisent la production de  $Hg^0$ , soit la réduction du  $Hg(II)$  et celle qui limite la production de  $Hg^0$ , soit l'oxydation du  $Hg^0$ . Dans un premier temps, nous avons étudié la (photo)oxydation du  $Hg^0$  en eau douce et en eau salée en tentant d'évaluer en laboratoire et sur le terrain les paramètres principaux régulant l'oxydation du  $Hg^0$ , notamment les

ions chlorures ( $\text{Cl}^-$ ) et les radicaux oxydants potentiels tels les semiquinones, les radicaux hydroxyles ( $\cdot\text{OH}$ ) et superoxydes ( $\cdot\text{O}_2$ ). Nous avons aussi déterminé l'importance des processus biotiques dans cette réaction ainsi que l'importance relative de cette réaction au sein des écosystèmes aquatiques. Dans un deuxième temps, nous avons étudié les réactions d'oxydoréduction du Hg dans la neige qui expliquent, au moins en partie, les variations temporelles des concentrations en Hg dans les couverts neigeux. Ces objectifs sont importants puisqu'ils affectent la quantité de Hg disponible aux écosystèmes. L'oxydation du  $\text{Hg}^0$  favorise la rétention du Hg dans les écosystèmes et non sa volatilisation tandis que la réduction du Hg dans la neige favorise la volatilisation du  $\text{Hg}^0$  laissant moins de Hg(II) potentiellement méthylable dans les écosystèmes lors de la fonte des neiges.

Le  $\text{Hg}^0$  dans l'eau synthétique est complètement oxydé en présence simultanée d'UV, de semiquinones et de  $\text{Cl}^-$ . Des taux significatifs de photooxidation du  $\text{Hg}^0$  ont aussi été mesurés dans l'eau naturelle avec l'ajout de  $\text{Hg}^0_{(\text{aq})}$  suivant une cinétique de pseudo-premier ordre. Les chlorures jouent un rôle important dans l'oxydation du  $\text{Hg}^0$  dans l'eau naturelle puisque le taux de photooxydation du  $\text{Hg}^0$  dans l'estuaire du fleuve Saint-Laurent est plus important que celui observé dans la portion dulcicole ou dans les tributaires du fleuve. De plus, les taux d'oxydation augmentent après l'ajout de  $\text{Cl}^-$  à de l'eau douce. La photooxydation du  $\text{Hg}^0$  dans l'eau de surface de l'estuaire du fleuve est surtout médiée par les UV puisque nous n'avons pas observé d'oxydation au noir; le visible induit une oxydation statistiquement significative mais faible, tandis que le visible + UV-A et le visible + UV-A + UV-B induisent une oxydation importante du  $\text{Hg}^0$ . Doubler l'irradiation UV n'accélère pas le taux d'oxydation. L'oxydation du  $\text{Hg}^0$  semble donc être une réaction photochimique indirectement induite par la photoproduction d'oxydant(s). Des expériences préliminaires indiquent que la photooxydation du  $\text{Hg}^0_{(\text{aq})}$  est une

réaction surtout abiotique qui fait intervenir, entre autres composés que nous n'avons pas identifiés, les radicaux hydroxyles. Finalement, d'après nos taux de photooxydation du Hg<sup>0</sup> (~300 pmol m<sup>-2</sup> h<sup>-1</sup>), les pertes importantes de Hg<sup>0</sup> observées dans la colonne d'eau de l'estuaire du fleuve Saint-Laurent durant les journées d'été sont le résultat de la photooxydation du Hg<sup>0</sup> plutôt que de la volatilisation du Hg<sup>0</sup> (~7 pmol m<sup>-2</sup> h<sup>-1</sup>).

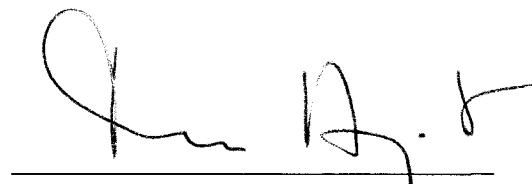
Dans la neige, le Hg(II) est hautement réactif et photolabile. Une perte de Hg avec le vieillissement du même dépôt de neige d'en moyenne 54 % en 24 h a été mesurée pour un couvert neigeux en région suburbaine et d'en moyenne 40 % pour un couvert neigeux en région éloignée. Il est possible que la photoréduction du Hg(II) dans la neige et la volatilisation subséquente du Hg<sup>0</sup> photoproduit soient des mécanismes responsables de la perte de Hg dans la neige. En fait, il y a eu photoréduction du Hg(II) dans l'eau de fonte incubée sous une lampe UV ainsi que dans la neige solide incubée *in situ* provenant de trois régions, soit une région suburbaine, une région éloignée et tempérée, et une région arctique. La perte de Hg dans la neige fraîche est donc causée, au moins en partie, par un transfert neige/air du Hg<sup>0</sup> volatile résultant de la réduction du Hg(II). Trois spectres d'action polychromatiques de la réduction du Hg(II) dans la neige ont révélé que la réaction est surtout médiée par l'irradiation des UV-B. Comme pour l'eau de surface, les Cl<sup>-</sup> ralentissent la réduction du Hg(II) dans la neige et/ou favorisent l'oxydation du Hg<sup>0</sup> puisque dans l'eau de fonte de neige contenant de faibles concentrations en Cl<sup>-</sup>, l'oxydation du Hg<sup>0</sup> n'est pas significative contrairement à la neige contenant de fortes concentrations en Cl<sup>-</sup>.

L'ensemble de ces résultats indique que le cycle du Hg dans l'environnement est plus dynamique que précédemment supposé. Premièrement, on supposait que le Hg<sup>0</sup> était un élément peu réactif et que l'oxydation du Hg<sup>0</sup> dans l'eau était trop lente pour être significative

comparativement à la volatilisation du Hg<sup>0</sup> hors de l'eau. Pourtant, nos résultats indiquent que le Hg<sup>0</sup> peut être oxydé dans l'eau douce, l'eau salée et la neige à des taux significatifs. Il est donc possible que les taux de photoréduction du Hg(II) précédemment rapportés soient le résultat net de la photoréduction du Hg(II) moins la photooxydation du Hg<sup>0</sup>. Deuxièmement, on supposait que la neige agissait comme un réservoir de Hg non-réactif. Nous savons maintenant que 50% du Hg de la neige disparaît dans les 24 h suivant sa déposition dans les couverts neigeux. Ceux-ci ne peuvent donc plus être utilisés comme matrice intégrant les dépôts atmosphériques de Hg accumulés au cours des mois d'hiver comme on le faisait précédemment. Deux conséquences potentielles découlent de cette supposition: i) les budgets régionaux de Hg ne devraient plus utiliser les concentrations en Hg total dans la neige fraîche pour estimer le rôle des précipitations comme vecteurs de Hg aux écosystèmes, et ii) on devrait considérer l'irradiation solaire passée pour extrapoler les concentrations en Hg atmosphériques historiques des carottes de neige/glace.



Janick D. Lalonde



Marc Amyot, directeur de recherche

## Remerciements

Je voudrais remercier premièrement mon directeur de recherche, le Dr M. Amyot, pour le temps qu'il a consacré à mon encadrement tout au long de cette thèse, pour ses nombreux conseils tant sur le plan pratique que théorique et surtout pour la confiance qu'il m'a témoignée en me permettant sur le plan logistique et financier de faire des échantillonnages dans des régions éloignées. Je voudrais également remercier les membres de mon comité d'encadrement à l'INRS-ETE qui m'ont fourni de judicieux conseils dans la réalisation de cette thèse. Merci au Dr J.-C. Auclair qui m'a initié à l'actinométrie et à la photochimie, au Dr A. Tessier et au Dr. P.G.C. Campbell pour leur expertise relative à la chimie de l'eau, au Dr G. Jones pour ses connaissances sur la physico-chimie de la neige. Merci au Dr É. Pelletier pour ses précieux commentaires lors de mon examen doctoral. Finalement je suis reconnaissante envers les stagiaires, Alexandre Poulain, Jord Orvoine et Martin Bouchard-Valentine, et à Marie-Renée Doyon (assistante de recherche du laboratoire de Marc Amyot) qui ont réalisé avec moi ce projet.

La première année de cette thèse a été financée par un CRSNG à incidence industrielle subventionné par Pioneer Chemicals (John de Manoir, Vice-directeur de la recherche) et les deux années suivantes par un CRSNG régulier.

Merci à mes collègues de l'INRS-ETE, Catalina Alfaro de la Torré, Julie Deault, Claude Fortin, Céline Gallon, Anik Gigère, Lisa Kraemer, et Bernard Vigneault, pour leur amitié et pour leur exemple de dévouement à la recherche. Merci également à mes chers parents pour leur support financier et pour leur encouragement constant. Finalement, un merci tout spécial à mon mari, Richard Goulet, pour son support moral et l'énergie qu'il a consacré à cette thèse en m'assistant durant les échantillonnages et en m'aidant à assouplir des problèmes pratiques

survenus tout au long de ces quatre années. Je tiens aussi à saluer mon fils Vincent qui m'a gentiment accompagné durant la dernière année d'étude.

## Table des matières

<b>Avant-propos</b>	iii
<b>Résumé</b>	v
<b>Remerciements</b>	ix
<b>Table des matières</b>	xi
<b>Liste des tableaux et des figures</b>	xv

### Chapitre 1: Synthèse

1. Introduction au domaine de recherche.....	1
1.1 Le cycle biogéochimique du Hg .....	1
1.2 L'importance des échanges de Hg aux interfaces eau/air et neige/air .....	3
1.3 Les paramètres influençant les flux de Hg <sup>0</sup> hors de l'eau et de la neige .....	3
1.4 Les mécanismes de production du Hg <sup>0</sup> dans la colonne d'eau et la neige.....	6
1.5 Les mécanismes qui limitent la production de Hg <sup>0</sup> .....	10
2. Problématiques.....	11
3. Objectifs de recherche et hypothèses de travail.....	12
3.1 Les réactions d'oxydoréduction du Hg en eau de surface .....	13
3.2 Les réactions d'oxydoréduction du Hg dans la neige .....	16
4. Méthodologie .....	19
4.1 Les réactions d'oxydoréduction du Hg en eau de surface .....	19
4.2 Les réactions d'oxydoréduction du Hg dans la neige .....	23
4.3 L'analyse de Hg <sup>0</sup> et du Hg total .....	24
5. Résultats.....	25
5.1 Les réactions d'oxydoréduction du Hg en eau de surface .....	26
5.2 Les réactions d'oxydoréduction du Hg dans la neige .....	29
6. Discussion et intégration des résultats .....	33
6.1 Le Hg <sup>0</sup> est un élément moins stable que prévu .....	33
6.2 Les Cl <sup>-</sup> promoteurs d'oxydation du Hg <sup>0</sup> et/ou stabilisateurs de Hg(II).....	34
6.3 Les oxydants potentiels du Hg <sup>0</sup> .....	36
6.4 L'importance relative de l'oxydation du Hg <sup>0</sup> versus la volatilisation du Hg <sup>0</sup> .....	38
6.5 La neige est un réservoir photoréactif de Hg.....	39
6.6 Le devenir du Hg(II) déposé sur la neige polaire lors d'événements massifs d'oxydation du Hg <sup>0</sup> atmosphérique.....	42
7. Perspectives d'avenir .....	43
8. Bibliographie.....	45

### Chapitre 2: Photooxidation du Hg<sup>0</sup> en eau artificielle et naturelle

Résumé.....	58
Abstract .....	59
Introduction.....	60
Experimental Section.....	61

Preparation of solutions.....	61
Sampling sites, water collection and ancillary data collection .....	62
Incubation experiments .....	63
UV-B incubation setup.....	63
Analysis of Hg .....	64
Elimination of artifacts.....	64
Actinometry.....	65
Results.....	66
Hg <sup>0</sup> photooxidation in artificial solutions .....	66
Hg <sup>0</sup> photooxidation in natural waters.....	67
Discussion .....	68
Acknowledgments.....	71
Literature Cited .....	72

### **Chapitre 3: L'oxydation photoinduite du Hg<sup>0</sup><sub>(aq)</sub> dans l'estuaire du fleuve Saint-Laurent**

Résumé.....	86
Abstract.....	87
Introduction.....	88
Methods.....	91
Preparation of solutions.....	91
Sampling site, water collection and ancillary data collection .....	93
Incubation setup .....	93
Hg analysis .....	95
Statistical analysis .....	95
Results and Discussion .....	96
Polychromatic action spectrum of Hg <sup>0</sup> oxidation .....	96
Study of photo-produced oxidants .....	96
The effect of oxygen on Hg <sup>0</sup> oxidation .....	98
Is photo-induced Hg <sup>0</sup> oxidation mostly biotic or abiotic? .....	99
Oxidation versus volatilization .....	100
Acknowledgments.....	102
Literature cited .....	103

### **Chapitre 4: L'effet des réactions rédox du Hg dans la neige sur le transfert de Hg neige/air**

Résumé.....	116
Abstract .....	117
Introduction.....	118
Experimental Section.....	119
Sampling sites, snow collection and ancillary data collection.....	119
Incubation experiments and preparation of snow solutions.....	120

Hg Analysis.....	121
Statistical analysis .....	122
Results and Discussion .....	122
Range of total Hg levels in a surface snow layer .....	122
Time series of total Hg levels in a surface snow layer.....	123
Possible mechanisms of Hg loss in surface snow .....	123
Photo-induced reduction of Hg in snow.....	124
Implication of results.....	127
Acknowledgments.....	128
Literature Cited .....	128

## **Chapitre 5: La réduction du Hg(II) dans la neige de la région tempérée et éloignée des ELA**

Résumé.....	140
Abstract.....	141
Introduction.....	142
Methods.....	144
Sampling sites, snow collection and ancillary data collection .....	144
Incubation experiments and preparation of solutions .....	146
Total Hg and Hg <sup>0</sup> analysis .....	147
Statistical analysis .....	149
Results and Discussion .....	150
Evidence of snow-to-air Hg transfer .....	150
Hg(II) reduction in snow .....	151
Hg <sup>0</sup> oxidation in snow .....	153
Conclusions and implications on Hg cycling.....	154
Acknowledgments.....	155
References.....	155

<b>Annexe A: Réactions d'oxydoréduction du Hg dans la neige de l'extrême Arctique canadien sous faible et forte influence d'embruns marins</b>	169
--	-----



## Liste des tableaux et des figures

### Chapitre 1: Synthèse

Tableau 1. Revue des mécanismes étudiés produisant le Hg<sup>0</sup> en laboratoire et en milieux naturels d'eau douce et d'eau salée. ..... 7

Figure 1. Cycle biogéochimique du Hg dans l'environnement. ..... 2

### Chapitre 2: Photooxidation du Hg<sup>0</sup> en eau artificielle et naturelle

Table 1. First order rate of Hg<sup>0</sup> photooxidation (and pertinent Cl- and dissolved organic carbon (DOC) concentrations) measured in irradiated surface samples of the St. Lawrence River and tributaries spiked with various concentrations of Hg<sup>0</sup>(aq)..... 72

Table 2. PAR, UV-A and UV-B measurements taken under the noon sun in July at latitude 46°48'N and the UV-B lamp (FS20T12 UV-B) used in the incubator. Measurements in the incubator were recorded at 30 cm of the UV-B lamp with a spectroradiometer (FieldSpec® Pro) and with an actinometer in two different Teflon containers irradiated with the UV-B lamp..... 73

Figure 1. Sampling sites along the St. Lawrence River..... 74

Figure 2. Total Hg concentrations in surface saline waters from Baie Saint-Paul *versus* time of incubation under a UV-B lamp in clear Teflon tubes. Closed circles: no acid added and open circles: HCl (0.8M) was added 1 h before analysis. ..... 75

Figure 3. Oxidation of Hg<sup>0</sup> in artificial solutions of a) Hg<sup>0</sup><sub>(aq)</sub> only, b) Hg<sup>0</sup><sub>(aq)</sub> and chloride ions (0.5M), c) Hg<sup>0</sup><sub>(aq)</sub> and semiquinones, d) Hg<sup>0</sup><sub>(aq)</sub>, chloride ions and semiquinones, e) Hg<sup>0</sup><sub>(aq)</sub> and chloride ions (0.5M) and semiquinones (dark controls), f) lower concentrations of Hg<sup>0</sup><sub>(aq)</sub> chloride ions (0.5 M) and semiquinones, and g) Hg<sup>0</sup><sub>(aq)</sub> chloride ions (0.5 M) and fulvic acid. All solutions were buffered at pH8 with a clean phosphate buffer. The open symbols represent water samples irradiated with a UV-B lamp, closed circles Hg<sup>0</sup> concentrations dark experiments. Circles and triangles represents Hg<sup>0</sup> and total Hg concentrations respectively..... 77

Figure 4. Evolution of Hg<sup>0</sup> concentrations in unspiked surface saline water from Baie Saint-Paul during two incubation experiments under a UV-B lamp. ..... 78

Figure 5. Kinetics of the oxidation of Hg<sup>0</sup> in saline surface waters of Baie Saint-Paul spiked with Hg<sup>0</sup><sub>(aq)</sub>; a) Hg<sup>0</sup> photooxidation (open circles, initial [Hg<sup>0</sup>]=0.33 nM) and dark oxidation (closed circles, initial [Hg<sup>0</sup>]=0.21 nM); b) Hg<sup>0</sup> photooxidation rates in samples of varying intial Hg<sup>0</sup><sub>(aq)</sub> spike assuming a first-order kinetics. The Hg<sup>0</sup> photooxidaiton rates were obtained from irradiation of water samples to a UV-B lamp..... 79

Figure 6. Reaction rates in surface freshwater from Cap Rouge spiked with Hg<sup>0</sup><sub>(aq)</sub> with and without KCl (0.5 M). ..... 80

### **Chapitre 3: L'oxydation photoinduite du Hg<sup>0</sup><sub>(aq)</sub> dans l'estuaire du fleuve Saint-Laurent**

Table 1. First-order rate of Hg <sup>0</sup> oxidation reported in the literature for natural waters.....	102
Table 2. Hg <sup>0</sup> oxidation rates (assuming a first-order kinetics) of surface brackish water spiked with Hg <sup>0</sup> <sub>(aq)</sub> and incubated under the sun in uncovered clear quartz reaction vessels and in reaction vessels wrapped with various sunlight filters as well as the corresponding UV-B, UV-A, and visible light intensities ( $\mu\text{E}\cdot\text{m}^{-2}$ ). Different letters correspond to statistically significant differences between reaction rates from the results of an ANCOVA. The p values represent the results of regressions of Hg <sup>0</sup> concentration <i>versus</i> time of incubation.	103
Figure 1. Polychromatic action spectra of Hg <sup>0</sup> oxidation in natural brackish waters spiked with Hg <sup>0</sup> <sub>(aq)</sub> and incubated under the sun (latitude 46°49'N) at 15°C in unwrapped clear quartz reaction vessels (UV-A + UV-B + visible light treatment) or wrapped with sunlight cut-off filters like mylar (UV-A + visible light treatment) or UV-Lee filter model 226 (visible light only treatment). Dark treatments are reaction vessels wrapped in aluminum foil. Refer to Table 2 for corresponding Hg <sup>0</sup> oxidation rates and UV-A, UV-B and visible sunlight intensities.	104
Figure 2. a) 'Direct' Hg <sup>0</sup> photooxidation in natural brackish water spiked with Hg <sup>0</sup> <sub>(aq)</sub> and incubated under a UV lamp (open circles), and 'indirect' Hg <sup>0</sup> photooxidation where previously UV-irradiated brackish water was removed from the UV rays, spiked with Hg <sup>0</sup> <sub>(aq)</sub> and kept in the dark (closed circles) or incubated under the UV lamp again (after the arrow and in the inset). b) Hg <sup>0</sup> photooxidation in natural brackish water spiked with Hg <sup>0</sup> <sub>(aq)</sub> and incubated under one UV lamp (circles) or two UV lamps (triangles).	105
Figure 3. Effect of methanol (hydroxyl scavenger) and superoxide dismutase (superoxide scavenger) on Hg <sup>0</sup> photooxidation rate in a) surface brackish water spiked with Hg <sup>0</sup> <sub>(aq)</sub> and incubated under a UV lamp and b) artificial solutions of KCl (0.5 M), semiquinones and Hg <sup>0</sup> <sub>(aq)</sub> incubated under a UV lamp.	106
Figure 4. Effect of dissolved oxygen concentrations on Hg <sup>0</sup> photooxidation rate in surface brackish water spiked with Hg <sup>0</sup> <sub>(aq)</sub> and incubated under a UV lamp .....	107
Figure 5. Effect of a) chloroform, b) heat-sterilization and c) water filtration (0.45 μm) on Hg <sup>0</sup> photooxidation rate in surface brackish water spiked with Hg <sup>0</sup> <sub>(aq)</sub> and incubated under a UV lamp.....	108
Figure 6. Effect of water filtration (0.45 um) on photo-induced Hg(II) reduction in brackish waters spiked with Hg(II) (0.5 nM) and incubated under a UV lamp.	109

### **Chapitre 4: L'effet des réactions rédox du Hg dans la neige sur le transfert de Hg neige/air**

Table 1. Physical characteristics of three snow strata on the frozen Big lake of the suburban park of Sainte-Foy (QC, Canada) observed on the 17 <sup>th</sup> and 18 <sup>th</sup> of january 2001. The grain shape was determined according to the International Classification for Seasonal Snow on the Ground (Colbeck et al., 1985).....	128
---	-----

Figure 1. a) Temporal variations of total Hg concentrations in surface snow on a frozen lake of the suburban park of Sainte-Foy (Québec, Canada). The error bars represent the standard deviation of five samples and the vertical tick marks at the top represent a snow episode, each curve representing the evolution of Hg concentration for a particular snow episode. b) Temperature profiles in air (closed circles) and snow at 10 cm in the snowpack (open circles).....	129
Figure 2. Mean total Hg concentrations measured in three deposited snow strata on a frozen lake of the suburban park of Sainte-Foy (QC, Canada) sampled on the 17 <sup>th</sup> (closed circles) and 18 <sup>th</sup> day (open circles) of 2001. Note the significant difference between Hg concentrations in surface snow within 24 h as indicated by the different letters ( $p<0.05$ of a Mann-Witney U test). The error bars represent the standard deviation of four samples. ....	130
Figure 3. Temporal changes in concentrations of Hg and major ions in surface snow following two snowfalls on a frozen lake (Sainte-Foy, Quebec). The two snow episodes span from the 33 <sup>rd</sup> to the 38 <sup>th</sup> (open circles) and from the 42 <sup>nd</sup> and 45 <sup>th</sup> day of 2000 (closed circles).....	132
Figure 4. Evolution of $\text{Hg}^0_{(\text{aq})}$ concentrations in snow incubated in clear (open circles) and dark (dark circles) reaction vessels in, a) snowmelt sampled from the suburban park of Sainte-Foy (Quebec) incubated under a UV lamp at 17°C, and in b) fresh solid snow sampled from the Forest Montmorency (Quebec) incubated under the sun at -10°C. Evolution of $\text{Hg}^0_{(\text{aq})}$ concentrations in snowmelt samples from the suburban park of Sainte-Foy incubated under a UV lamp at 17°C in clear (open circles) and dark (closed circles) reaction vessels and spiked with c) 0.25 nM of Hg(II), d) 1 nM of Hg(II) or with e) 0.15 nM $\text{Hg}^0_{(\text{aq})}$ . A Kruskall-Wallis test was performed in Fig.4 a and b to discern significant differences between treatments as outlined by different letters.....	133

## **Chapitre 5: La réduction du Hg(II) dans la neige de la région tempérée et éloignée des ELA**

Figure 1. Intercalibration between two methods for measuring aqueous $\text{Hg}^0$ : the continuous or TAPS method (Lindberg 2000) and the traditional discontinuous method using a Tekran 2500. The intercalibration was done by analyzing standard solutions of $(\text{Hg}^0)_{(\text{aq})}$ using both techniques. The slope of the regression was not significantly different from one (slope=1.04 ± 0.04, $r^2=0.997$ , t-test result: $p<0.0001$ ; Figure 1). Five snowmelt samples also yielded similar $\text{Hg}^0$ concentrations with the two techniques (see inset). .....	155
Figure 2. Variations of total Hg concentrations in surface snow with time after deposition on Lake 240 from the remote Experimental Lakes Area (ELA) in northwestern Ontario, Canada, a) for each snow episodes observed and b) averaged over all snow episodes. The error bars represent the standard deviation of four or five snow samples in both a) and b). Different symbols represent distinct snow episodes. Significant differences ( $p<0.05$ ) between average Hg concentrations are indicated by asterisks. ....	156
Figure 3. Mean total Hg concentrations measured in different deposited snow strata on a) the frozen lake 240 far from shore, b) close to the shoreline, and c) above the ground in the ELA (Ontario, Canada). The error bars represent the standard deviation of four or five snow samples. ....	157
Figure 4. Evolution of $\text{Hg}^0_{(\text{aq})}$ concentrations in solid surface snow sampled on Lake 240 (ELA, Ontario, Canada) incubated in clear unwrapped (open circles) and aluminum paper wrapped (closed circles) reaction vessels. The error bars represent the standard deviation of four or	

five snow samples. Significant differences ( $p<0.05$ ) between average Hg concentrations are indicated by different letters. ....	158
Figure 5. Average sunlight-induced $Hg^0$ production in solid surface snow sampled at different depths on Lake 240 (ELA, Ontario, Canada). Samples were incubated <i>in situ</i> (temperature $<-13^{\circ}C$ ) and were either unwrapped (open symbols) or wrapped in aluminum foil (closed symbols). The error bars represent the standard deviation of four or five snow samples. Different symbols represent different sampling dates. ....	159
Figure 6 a) Polychromatic action spectra of Hg(II) reduction in snow using unwrapped clear reaction vessels (UV-A + UV-B + visible light treatment) or wrapped with sunlight cut-off filters like mylar (UV-A + visible light treatment) or UV-Lee filter model 226 (visible light only treatment). Dark treatments are reaction vessels wrapped in aluminum foil. Both action spectra yielded similar results. b) Average sunlight-induced $Hg^0$ production in solid surface snow sampled on Lake 240 (ELA, Ontario, Canada) in relation to different sunlight treatment: I) represents initial $Hg^0$ levels, II) represents samples incubated 0.66 h nonstop, III) represents samples incubated in and out of the sun for a total of 0.66 h of a 3 h incubation experiment (three times 0.22 h of sunlight + 0.78 h of dark treatment), IV) represents samples incubated 3 h nonstop, and V) are dark treatments. The error bars represent the standard deviation of four or five snow samples. Significant differences ( $p<0.05$ ) between average Hg concentrations are indicated by different letters. ....	161
Figure 7. Chloride ion effect on Hg redox cycles in surface snow samples sampled on Lake 240 (ELA, Ontario, Canada) incubated under the sun or a UV lamp in clear reaction vessels. a) <i>In situ</i> photo-induced Hg(II) reduction under the sun (temperature $<-14^{\circ}C$ ) in solid snow containing $[Cl^-]=1.4\text{--}2.8 \mu M$ and $[Cl^-]=7.1\text{--}8.5 \mu M$ . The asterisks represent a significant difference ( $p<0.05$ ) between the $[Cl^-]$ treatments. b) Average photo-induced Hg(II) reduction in solid snow and in snowmelt samples with and without KCl or NaCl additions (0.01 M) incubated under the sun (temperature $<-18^{\circ}C$ ). The error bars represent the standard deviation of three or four snow samples. c) Temporal variations of $Hg^0$ in snowmelt samples spiked with $Hg_{(aq)}^0$ , with or without KCl (0.01 M) <i>versus</i> time of incubation under a UV lamp at $17^{\circ}C$ .....	163

## **Annexe A: Réactions d'oxydoréduction du Hg dans la neige de l'extrême Arctique canadien sous faible et forte influence d'embruns marins**

Figure 1. Profils stratigraphiques de Hg total dans des couverts neigeux sous faible influence marine de la région de Resolute Bay dans l'extrême Arctique canadien. Les barres d'erreurs représentent l'écart-type de cinq échantillons. ....	171
Figure 2. Évidence de photoréduction du Hg(II) dans la neige de la région de Resolute Bay de l'extrême Arctique canadien sous a) faible ( $[Cl^-] = 20 \pm 6 mg\cdot l^{-1}$ , n=3) influence d'embruns marins et contenant peu de Hg total ( $[Hg \text{ total}] = 20 \pm 6 pM$ , n = 5) et b) forte ( $[Cl^-] = 1830 \pm 276 mg\cdot l^{-1}$ , n=3) influence d'embruns marins et comportant de plus fortes concentrations en Hg total ( $[Hg \text{ total}] = 72 \pm 30$ , n = 5). Notez que la gamme des concentrations en Hg de l'axe des y est différente pour la figure a et b. Les barres d'erreurs représentent l'écart-type de cinq échantillons.....	173
Figure 3. Résultat du spectre d'action polychromatique de la réduction du Hg(II) dans la neige de la région de Resolute Bay de l'extrême Arctique canadien sous faible influence	

d'embruns marins. Les barres d'erreurs représentent l'écart-type de cinq échantillons et les différentes lettres une différences statistiquement significative selon le test post-hoc de l'analyse de variance ( $p<0.05$ ).....	174
Figure 4. Évidence de photooxydation du $\text{Hg}^0$ dans la neige échantillonnée au-dessus du détroit de Barrow sous forte influence d'embruns marins ( $[\text{Cl}^-] = 1830 \pm 276 \text{ mg}\cdot\text{l}^{-1}$ , $n=3$ ) tandis que la photooxydation ne semble pas être significative dans la neige échantillonnée au-dessus du lac Resolute sous faible influence d'embruns marins ( $[\text{Cl}^-] = 0.270 \pm 0.003 \text{ mg}\cdot\text{l}^{-1}$ , $n=3$ ).....	175
Figure 5. Évidence de photooxydation du $\text{Hg}^0$ dans l'océan Arctique (détroit de Barrow; $[\text{Cl}^-] = 10961 \pm 247 \text{ mg}\cdot\text{l}^{-1}$ , $n = 3$ ). L'expérience s'est fait sous lampe UV (voir la section 4.1.3 du Chapitre 1 pour les détails des méthodes d'incubation). .....	176



# Chapitre 1

## Synthèse

### 1. Introduction au domaine de recherche

#### 1.1 *Le cycle biogéochimique du Hg*

Le mercure (Hg) est un élément naturel dont le cycle biogéochimique est affecté par les perturbations anthropiques. Il est généralement accepté que les émissions anthropiques aient contribué à augmenter les concentrations en Hg localement, régionalement et globalement (Expert Panel, 1994). Pour déterminer la contribution relative anthropique, on s'appuie sur les concentrations en Hg observées dans des carottes forées dans les sédiments (Heyvaert et al., 2000), la tourbe (Sjøbakk et Steinnes, 2001), la neige et la glace (Schuster et al., 2002). On accorde généralement plus de crédibilité aux carottes de neige et de glace qui seraient moins susceptibles d'être influencées par des processus diagénétiques controversés (Rasmussen, 1994; Benoit et al., 1998) et qui seraient une mesure directe des dépositions atmosphériques historiques de Hg (Appelquist et al., 1978; Vandal et al., 1993; Boutron et al., 1998). D'après la dernière carotte de glace analysée, on estime que l'humain aurait enrichi le Hg naturellement émis dans l'environnement de 70% au cours des derniers 100 ans (Schuster et al., 2002).

Dans l'environnement, le Hg se comporte différemment des autres métaux traces puisque dans son état réduit ( $\text{Hg}^0$ ), il est volatile et dans son état oxydé ( $\text{Hg(II)}$ ) il peut être méthylé et se bioaccumulé dans les organismes vivants de telle façon qu'il est bioamplifié le long de la chaîne trophique (Figure 1, p.2). La constante d'Henry du  $\text{Hg}^0$  est élevée ( $7.1 \times 10^{-3} \text{ atm}\cdot\text{m}^3\cdot\text{mol}^{-1}$ ; Iverfeldt et Persson, 1985), ce qui le rend à la fois volatile et peu soluble dans l'eau contrairement aux complexes de  $\text{Hg(II)}$  qui ont une constante d'Henry beaucoup plus faible (i.e.,  $7.1 \times 10^{-10} \text{ atm}\cdot\text{m}^3\cdot\text{mol}^{-1}$  pour le  $\text{HgCl}_2$ ; Lindqvist et Rodhe, 1985). Il est estimé que le  $\text{Hg}^0$  émis

dans l'atmosphère peut y demeurer pendant 0.5-2 ans avant d'être oxydé en Hg(II) (Schroeder et Munthe, 1998). Cette estimation est calculée d'après les taux de déposition de Hg(II) ( $\sim 20\text{-}40 \text{ nmol}\cdot\text{m}^{-2}\cdot\text{an}^{-1}$ ), eux-mêmes estimés d'après des mesures ponctuelles du Hg total dans la pluie ( $\sim 20 \text{ pM}$ ) multipliées par la quantité de précipitation tombée ( $\sim 1\text{-}2 \text{ m}\cdot\text{an}^{-1}$ ) (Slemr et Langer, 1992; Fitzgerald et Mason, 1996; Lamborg et al., 1999). Une fois oxydé, le Hg(II), beaucoup moins volatile et plus soluble dans l'eau, se fait lessiver par les aérosols atmosphériques (dépositions sèches) ou par la pluie et la neige (dépositions humides). Il est donc possible que le Hg émis près des centres urbains ou industriels puisse atteindre des écosystèmes aquatiques situés dans des régions éloignées et en pénétrer la chaîne de sorte qu'on retrouve des concentrations élevées en Hg dans la chair de poissons provenant de systèmes aquatiques qui se trouvent loin des sources anthropiques (Wren et al., 1991; Fitzgerald et al., 1998).

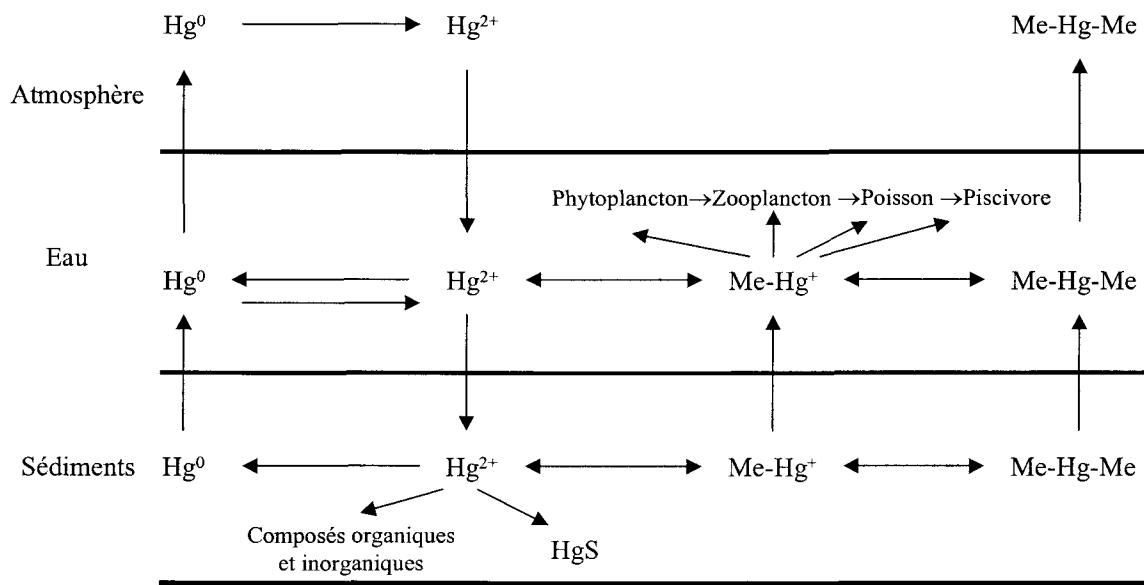


Figure 1. Cycle biogéochimique du Hg dans l'environnement.

### 1.2 *L'importance des échanges de Hg aux interfaces eau/air et neige/air*

Les pertes de Hg au-dessus des surfaces d'eau, par volatilisation du Hg<sup>0</sup>, pourraient faire diminuer le Hg total dans les systèmes aquatiques, Hg potentiellement méthylable et bioaccumulable dans les poissons (Fitzgerald, 1993; Nriagu, 1994). Les échanges à l'interface neige/air sont moins connus. Advenant qu'ils seraient importants, au même titre que ceux observés au-dessus des surfaces d'eau, ils pourraient faire diminuer la quantité de Hg transportée vers les systèmes aquatiques à la fonte des neiges.

Le Hg<sup>0</sup> joue un rôle important dans les pertes de Hg vers l'atmosphère. La spéciation du Hg émis par les surfaces naturelles est presque exclusivement sous forme de Hg<sup>0</sup> (Lindberg et al., 1996). Parmi les surfaces naturelles qui émettent du Hg<sup>0</sup>, on compte l'eau douce (Lindberg et al., 1996), l'eau salée (Mason et al., 1994), les sols, les minéraux et la végétation (Lindberg, 1996) ainsi que les volcans (Varekamp et Buseck, 1986). Des flux de Hg<sup>0</sup> ont aussi été récemment observés au-dessus d'une accumulation de neige à Saint-Anicet (Poissant, 2002) et à Kuujjuarapik (Poissant, L. com. pers.; Processus atmosphériques des Toxiques, Environnement Canada, Montréal, QC).

### 1.3 *Les paramètres influençant les flux de Hg<sup>0</sup> hors de l'eau et de la neige*

Le flux de Hg<sup>0</sup> au-dessus de n'importe quelle surface est médié par le gradient de concentration. Le compartiment ayant les plus faibles concentrations recevra du Hg tandis que celui contenant les plus fortes concentrations en émettra. Puisque la plupart des bassins d'eau étudiés sont sursaturés en Hg<sup>0</sup> comparativement à l'atmosphère, on observe généralement un flux de l'eau

vers l'atmosphère (Ebinghaus et al., 1999). On calcule le degré de saturation (% S) de Hg<sup>0</sup> dans l'eau d'après la relation suivante:

$$\%S = \frac{[Hg]_{eau} \cdot H}{[Hg]_{air}} \times 100 \quad (1)$$

où [Hg]<sub>eau</sub> et [Hg]<sub>air</sub> est la concentration de Hg dans l'eau et l'air respectivement, alors que H est la constante de Henry corrigée pour la température. Il y a sursaturation lorsque % S est supérieur à 100.

Outre les concentrations relatives en Hg<sup>0</sup>, il existe des facteurs météorologiques et physico-chimiques qui influencent plus spécifiquement les flux de Hg hors de l'eau et/ou de la neige (Schroeder, et al., 1989). Ces paramètres sont discutés dans les sections suivantes.

### 1.3.1 Flux au-dessus de l'eau douce

Le flux de Hg<sup>0</sup> (F<sub>Hg</sub>) à l'interface air-eau peut être calculé selon un modèle bi-couche proposé par Liss et Slater (1974):

$$F_{Hg} = K_{ol} \left( [Hg]_{eau} - \frac{[Hg]_{air} RT}{H} \right) \quad (2)$$

où K<sub>ol</sub> est le coefficient de transfert de masse. R est la constante des gaz parfaits et T est la température à l'interface air-eau. Étant donné que la constante de Henry pour le mercure est élevée, le coefficient de transfert de masse «K<sub>ol</sub>» influencera principalement l'échange de Hg à l'interface air-eau. K<sub>ol</sub> s'exprime comme suit:

$$\frac{1}{K_{ol}} = \frac{1}{K_w} + \frac{RT}{HK_a} \quad (3)$$

où K<sub>a</sub> et K<sub>w</sub> sont les coefficients de transfert du Hg dans l'air et l'eau respectivement. Or, la résistance à l'échange de Hg<sup>0</sup> à l'interface air-eau dépend à 99% de la présence d'une couche de

transfert intercalaire (i.e. boundary layer; voir Poissant et al., 2000). L'échange de Hg air-eau diminue avec l'épaisseur de la couche intercalaire. Conséquemment, les facteurs météorologiques tels la turbulence de l'air et la vitesse du vent, qui contribuent à diminuer la couche intercalaire, favorisent la perte de Hg hors des surfaces d'eau (Ebinghaus et al., 1999). Le bris des vagues accroît la surface d'eau exposée à l'air, ce qui augmente le transfert de Hg vers l'atmosphère (Baeyens et al., 1991).

La variation inter-lacs des flux de  $\text{Hg}^0$  peut être expliquée en partie par les propriétés physico-chimiques des lacs. Dans sept lacs tempérés du Wisconsin, l'estimation du flux de Hg est corrélé positivement avec le pH, le COD et le temps de résidence de la colonne d'eau (Watras et al., 1995). La relation entre les propriétés physico-chimiques des lacs et le flux de  $\text{Hg}^0$  reflète probablement l'influence de ces propriétés sur les mécanismes de production ou sur la limite de production du  $\text{Hg}^0$  dans ces lacs.

Le flux de  $\text{Hg}^0$  hors de la portion dulcicole du fleuve Saint-Laurent suit l'irradiation solaire (Poissant et Casimir, 1998). Cette observation suggère une photoréduction (chimique ou biologique) du Hg(II) de la colonne d'eau en  $\text{Hg}^0$  volatile.

### 1.3.2 Flux au-dessus de l'océan

Les mesures de flux de Hg au-dessus des océans sont très peu nombreuses. La plupart des études ont estimé un flux à partir de modèles similaires à ceux utilisés pour l'eau douce (Mason et al., 1994; Baeyens et Leermarkers, 1998; Lamborg et al., 1999). Il est généralement convenu que les concentrations en Hg volatile dans les océans sont sursaturées, ce qui laisse supposer un flux de Hg hors des eaux (Baeyens et Leermarkers, 1998; Ebinghaus et al., 1999). Toutefois, une étude récente a mesuré des flux de  $\text{Hg}^0$  au-dessus de différents sites d'eau salée au sud-ouest de la

Suède et a convenu qu'ils étaient moins importants que ceux au-dessus des eaux douces avoisinantes (Gårdfeldt et al., 2001).

### *1.3.3 Flux au-dessus de la neige*

Les mesures de flux au-dessus de la neige sont trop récentes pour connaître les variables qui les régulent (Poissant, 2002). Nous pouvons tout de même supposer que ces variables sont les mêmes que celles responsables des flux de Hg au-dessus des plans d'eau, soient les concentrations en  $Hg^0$  dans la neige et le vent. Le vent joue un rôle important dans l'accumulation de neige, il érode et suspend les cristaux, et redistribue efficacement le couvert de neige (Pomeroy et Gray, 1995). La perte par volatilisation de  $Hg^0$  emporté par le vent pourrait donc être significative dans une accumulation de neige. Les concentrations en  $Hg^0$  dans la neige sont cependant très faibles, le  $Hg^0$  comptant pour moins de 5% du Hg total d'après nos résultats préliminaires obtenus sur un lac gelé et dans le sous-bois adjacent. Une production de  $Hg^0$  serait nécessaire pour engendrer un flux continu tel qu'observé par Poissant (2002).

### *1.4 Les mécanismes de production du $Hg^0$ dans la colonne d'eau et la neige*

La section précédente a établi que les concentrations relatives en  $Hg^0$  jouent un rôle clé dans les flux de Hg aux interfaces eau/air et neige/air. La prochaine section explore les mécanismes qui produisent le  $Hg^0$  dans l'eau et la neige. Dans les systèmes aquatiques, ces mécanismes entraînent une perte du Hg qui aurait pu être méthylé et incorporé dans la chaîne trophique. Dans la neige, ces processus pourraient faire diminuer le Hg total disponible à la fonte pour les systèmes aquatiques.

### 1.4.1 Mécanismes de production du $Hg^0$ dans les lacs et les océans

Les mécanismes qui favorisent la volatilisation du  $Hg^0$  hors des lacs et des océans ne sont pas tous expliqués. Les études faites dans ce domaine sont résumées au Tableau 1 (p.7). Elles peuvent être divisées en deux champs de recherche: le premier portant sur la réduction biotique du Hg(II) par des microorganismes et le second portant sur la réduction abiotique. Ces deux champs d'étude ne sont pas mutuellement exclusifs; la photoréduction chimique pourrait être plus importante en eau de surface où la radiation solaire est maximale tandis que la réduction biologique pourrait être plus importante en profondeur dans la colonne d'eau. Les eaux contaminées contenant plus de 50 pM de Hg sont des endroits où la réduction biologique est probablement importante puisque à cette concentration, le gène *mer*-opéron, pouvant réduire le Hg(II), est induit chez les bactéries (Morel et al., 1998).

Tableau 1. Revue des mécanismes étudiés produisant le  $Hg^0$  en laboratoire et en milieux naturels.

Mécanisme	Référence
<i>Réduction biotique</i>	
Réduction photobiologique par une algue	Ben-Bassat et Mayer, 1978
Réduction biologique par bactéries aérobiques et anaérobiques	Oremland et al., 1991
Réduction biologique par le gène <i>merA</i>	Nazaret et al., 1994
Réduction biologique non spécifié	Vandal et al., 1995
Réduction biologique par bactéries hétérotrophes et possiblement par phytoplancton et cyanobactéries	Mason et al., 1995; Siciliano et al., 2002
<i>Réduction abiotique</i>	
Réduction abiotique en présence d'acides humiques et fulviques	Alberts et al., 1974
Réduction directe du Hg(II)	Mason et Fitzgerald, 1993
Photoréduction abiotique	Amyot et al., 1994; 1997a;
Photoréduction du Hg(II) en présence de Fe(III)	Zhang et Lindberg, 2001
Photolyse directe du Hg(II) en $Hg^0$	Xiao et al., 1994
Photolyse directe du Hg(II) en présence de matières humiques	Xiao et al., 1995
Photodégradation du méthyl-Hg	Suda et al., 1993; Sellers et al., 1996
Photoréduction en eau salée en présence de matières organiques dissoutes	Costa et Liss, 1999
Réduction au noir dans l'océan Atlantique	Lamborg et al., 1999

En plus des expériences effectuées en laboratoire et sur le terrain (Tableau 1, p.7), les observations des changements saisonniers des concentrations en Hg<sup>0</sup> ainsi que les profils de Hg<sup>0</sup> dans la colonne d'eau peuvent également nous fournir des indices des mécanismes de production de Hg<sup>0</sup>. Les concentrations en Hg<sup>0</sup> sont supérieures dans l'épilimnion et diminuent avec la profondeur (Amyot et al., 1994; Vandal et al., 1995; Amyot et al. 1997a). Les concentrations en Hg<sup>0</sup> atteignent un maximum en avril et août et un minimum dans l'hypolimnion anoxique (Jacobs et al., 1995). D'après ces résultats, il a été conclu que la production du Hg<sup>0</sup> a lieu principalement dans la zone de mélange de l'épilimnion. Amyot et al. (1994; 1997a) ont aussi observé des concentrations plus élevées en eau de surface. Une exception à leurs observations est le profil de Hg<sup>0</sup> mesurés dans le lac Érié où les concentrations étaient supérieures en profondeur. Plus récemment, on a rapporté des pics de Hg<sup>0</sup> sous l'épilimnion qui sont corrélés avec la concentration en chlorophylle *a* (Baeyens et Leermakers, 1998; Poulain, 2002). Les concentrations en Hg<sup>0</sup> en eau de surface peuvent aussi être corrélées avec l'activité microbienne d'une enzyme réduisant le Hg (Siciliano et al., 2002). Une réduction biotique du Hg(II) en Hg<sup>0</sup> est plus conforme avec ces derniers profils.

On attribue, peut-être à tort, aux eaux salées, les mécanismes observés en eau douce (e.g. Baeyens et Leermakers, 1998; Lamborg et al., 1999). Les réactions d'oxydoréduction du Hg pourraient être différentes dans ces deux milieux étant donné les différences de composition des eaux (biotique et abiotique) et de complexation du Hg. Le Hg dans l'eau douce est sous forme d'hydroxo-complexes ou complexé à la matière organique dissoute, aux composés de soufre et aux oxyhydroxydes de fer et de manganèse. Dans les milieux marins, le Hg est surtout sous forme de tétra-chlorocomplexes. En fait, dans des échantillons d'eau naturelle du golfe du Mexique, la réduction du Hg(II) est moins importante (Amyot et al., 1997b) que celle observée

auparavant dans les lacs tempérés (Amyot et al., 1994; 1997a). Suite à la réduction du Hg(II), les auteurs observaient une diminution des concentrations en Hg<sup>0</sup> qui a été attribué à de l'oxydation du Hg<sup>0</sup> au noir (Amyot et al., 1994; 1997a). L'oxydation comme processus limitant la production de Hg<sup>0</sup> sera discuté dans la section 1.1.5.

#### *1.4.2 Mécanismes de production du Hg<sup>0</sup> dans la neige*

Contrairement aux études faites dans les milieux aquatiques, les études sur la réduction du Hg(II) dans la neige sont rares et très récentes. Ferrari et al. (2002) ont mesuré une perte complète du Hg(II) réactif (fraction du Hg(II) facilement réductible à l'aide de SnCl<sub>2</sub>) en 24 h suite à une chute de neige. Cette perte de Hg pourrait être causée par une réduction du Hg(II) de la neige et par la volatilisation du Hg<sup>0</sup>. Aussi, des flux de Hg ont été observés au-dessus d'une accumulation de neige, ce qui peut nous donner des indices sur les mécanismes de production du Hg<sup>0</sup> dans la neige.

Un flux journalier au-dessus de la neige pourrait suggérer une photoréduction du Hg(II) en Hg<sup>0</sup> volatile, qui quitterait l'accumulation de neige par volatilisation. Un tel flux a été mesuré par Poissant (2002) au-dessus d'un couvert de neige à Saint-Anicet (Québec). Toutefois, le cycle journalier de flux de Hg<sup>0</sup> était moins important et moins régulier que celui mesuré au-dessus de l'eau près de cet endroit (Poissant et al., 2000).

Lindberg et al. (2000) ont observé une concentration en Hg<sup>0</sup> atmosphérique accrue au-dessus d'une accumulation de neige en Arctique après un épisode d'oxydation du Hg<sup>0</sup> atmosphérique. Il a été stipulé qu'au lever du soleil, le Hg<sup>0</sup> atmosphérique est oxydé massivement en Hg(II) par le brome (Schroeder et al., 1998; Berg et al., 2001; Lu et al., 2001; Lindberg et al., 2002). Le Hg(II) produit étant peu volatile, il chuterait vers le sol. Il est possible

qu'une fois au sol, le Hg(II) soit photoréduit en Hg<sup>0</sup> ce qui expliquerait l'augmentation des concentrations en Hg<sup>0</sup> atmosphérique (Steffen et al., 2002).

### *1.5 Les mécanismes qui limitent la production de Hg<sup>0</sup>*

Inversement aux réactions qui produisent du Hg<sup>0</sup> dans la colonne d'eau, les réactions qui limitent la production de Hg<sup>0</sup> en l'oxydant en Hg(II), freinent la perte de Hg par volatilisation dans les systèmes aquatiques et augmentent la quantité de Hg potentiellement méthylable et bioaccumulable. L'oxydation du Hg<sup>0</sup> dans les systèmes aquatiques a été moins étudiée que la réduction du Hg(II), peut-être parce que l'on considère généralement le Hg<sup>0</sup> comme étant peu réactif. Néanmoins, des expériences de laboratoire ont démontré qu'une goutte de Hg<sup>0</sup> liquide pouvait être oxydée en solution oxygénée contenant suffisamment d'ions chlorure (de Magalhães et Tubino, 1995; Yamamoto, 1996). Il n'est pas certain que ces résultats peuvent s'extraire aux milieux naturels où les concentrations de Hg<sup>0</sup> aqueux sont plus faibles.

Une étude récente réalisée dans les eaux côtières du Golfe du Mexique a démontré que le Hg<sup>0</sup><sub>(aq)</sub> pouvait être oxydé (au noir) à des taux significatifs ( $k = 0.10 \text{ h}^{-1}$ ; Amyot et al., 1997b). Les ions chlorure stimulent l'oxydation du Hg<sup>0</sup> lorsque ajoutés dans l'eau d'une rivière (Amyot et al., 1997b) ou lors d'expérience en laboratoire faites avec du Hg<sup>0</sup><sub>(l)</sub> (Yamamoto, 1996). Des particules ou colloïdes non identifiés semblent aussi jouer un rôle dans la réaction d'oxydation du Hg<sup>0</sup> puisque la réaction est moins importante dans les échantillons de rivières filtrés comparativement aux même échantillons non-filtrés (Amyot et al., 1997b).

En milieu naturel, la courbe de photoréduction du Hg(II) peut varier linéairement avec le PAR (Photosynthetically Active Radiation) (Krabbenhoft et al., 1998), ou débuter par une augmentation progressive des concentrations en Hg<sup>0</sup> et se terminer par un plateau (Amyot et al.,

1994; 1997a) ou par une diminution en  $\text{Hg}^0$  (Amyot et al., 1997b). La photoréduction du Fe(III) en milieu naturel suit une cinétique similaire et aussi complexe que celle du Hg(II). Miller et al. (1995) ont observé une photoréduction du Fe(III) suivie d'une oxydation induite par une accumulation suffisante d'oxydants photoproduits. Il est donc plausible que le  $\text{Hg}^0$  subisse une cinétique complexe de photooxydation et d'oxydation au noir en milieu naturel.

Dans la neige qui n'a pas subit d'ajout de  $\text{Hg}^0$ , il est improbable que l'on puisse observer l'oxydation du  $\text{Hg}^0$  vu les faibles concentrations en  $\text{Hg}^0$  qui y sont présentes comparativement au Hg(II) (1 à 5% du Hg total).

## 2. Problématique

Cette thèse comporte deux problématiques:

- Est-ce que le  $\text{Hg}^0$  présent en eau de surface ainsi que dans la neige est réactif ou, plus précisément, peut-il être oxydé et former du Hg(II)?



- Est-ce qu'une fraction significative du Hg(II) présent dans la neige est réactif ou, plus précisément, peut-il être réduit et former du  $\text{Hg}^0$ ?



Ces problématiques sont importantes puisqu'elles affectent la quantité de Hg disponible aux écosystèmes. L'oxydation du  $\text{Hg}^0$  favoriserait la rétention du Hg dans les écosystèmes et non sa volatilisation tandis que la réduction du Hg dans la neige favoriserait la volatilisation du  $\text{Hg}^0$  et laisserait moins de Hg(II) potentiellement méthylable dans les écosystèmes à la fonte des neiges. À titre d'exemple, voici l'importance de ces problématiques telles qu'appliquées aux régions

polaires. Les chercheurs ont récemment observé aux pôles, lors du lever du soleil, des épisodes d'oxydation du Hg<sup>0</sup> atmosphérique massive et une augmentation subséquente du Hg dans les couches superficielles des couverts neigeux (Lu et al., 2001). En supposant le Hg non réactif dans la neige, certains chercheurs ont déduit que les pôles agissaient comme des puits importants de Hg à la fonte des neiges. Le Hg se bioaccumulerait dans la chaîne trophique arctique au moment critique où les plantes et les animaux entament leur saison de croissance (Lu et al., 2001; Clarke, 2001; Erickson, 2002). La bioaccumulation du Hg dans la chaîne trophique aquatique serait d'autant plus importante si les eaux arctiques étaient plus favorables à l'oxydation du Hg<sup>0</sup> (et donc à la rétention du Hg) plutôt qu'à la réduction du Hg(II). Advenant qu'elle se produise, cette suite d'événements serait lourde de conséquences pour les Peuples de Premières Nations du Nord, qui tirent une large partie de leur alimentation du gibier local. Parmi les effets sub-létaux potentiels chez les humains consommant de grandes quantités de gibier contaminé au Hg, on compte la paresthésie, l'ataxie, la constriction du champ visuel et des troubles auditifs et sensoriels (Osame et Takizawa, 2001).

### **3. Objectifs de recherche et hypothèses de travail**

L'objectif de cette recherche est d'étudier les réactions d'oxydoréduction du Hg en eau de surface et dans la neige au sol qui favorisent la production de Hg<sup>0</sup> et celles qui la limitent. Étudier les réactions d'oxydoréduction du Hg dans différents milieux (eau douce, eau salée et neige sous faible ou forte influence d'embruns marins) permet d'avoir un aperçu plus général de l'étendue de ces réactions dans l'environnement et de leurs mécanismes de réaction.

L'étude encourue est divisée en deux grandes sections, les réactions d'oxydoréduction du Hg en eau de surface (1.4.1) et celles dans la neige (1.4.2). Chacune des ces sections contient

une brève introduction soulignant les objectifs et les hypothèses générales de l'étude et présente ensuite les objectifs de recherche et les hypothèses de travail précises en découlant.

### *3.1 Les réactions d'oxydoréduction du Hg en eau de surface*

L'objectif principal de cette section est d'étudier la (photo)oxydation du  $\text{Hg}^0$  en eau douce et en eau salée. Plus précisément, nous avons tenté d'identifier en laboratoire et sur le terrain les paramètres principaux régulant l'oxydation du  $\text{Hg}^0$  en eau de surface, notamment les ions chlorure ( $\text{Cl}^-$ ) et les radicaux oxydants potentiels tels les semiquinones, les radicaux hydroxyles ( $\cdot\text{OH}$ ) et superoxydes ( $\text{O}_2^{\cdot-}$ ). Nous voulions aussi déterminer l'importance relative de ces réactions dans les écosystèmes aquatiques.

#### *Hypothèse générale*

Amyot et al. (1997b) ont noté l'importance de particules ou colloïdes non identifiés dans l'oxydation du  $\text{Hg}^0$  en observant la réaction sur des échantillons de rivières filtrés ou non. Il est possible que ce constituant naturel soit un radical organique comme la semiquinone. Les semiquinones sont des composés importants dans les réactions d'oxydoréduction impliquant le transfert d'un électron. Elles sont des oxydants puissants utilisés en laboratoire pour détecter des radicaux faiblement réducteurs (Senesi et Steelink, 1989). Toutefois, ces observations n'excluent pas la possibilité que le  $\text{Hg}^0$  puisse être oxydé par d'autres composés comme les radicaux libres photoproduits en milieu naturel (par exemple,  $\cdot\text{OH}$  et  $\text{O}_2^{\cdot-}$ ) et qui semblent être importants dans le cycle d'oxydoréduction du Fe (Miller et al., 1995).

Puisque les oxydants ci-haut mentionnés sont impliqués dans des transferts successifs d'un électron, l'oxydation du  $\text{Hg}^0$  pourrait se faire en deux étapes: i) l'oxydation du  $\text{Hg}^0$  en  $\text{Hg(I)}$  par un oxydant puissant formé par l'irradiation solaire comme un radical organique

(Équation 6) ou libre, et ii) l'oxydation du Hg(I) en Hg(II) nécessitant un oxydant moins puissant tel l'oxygène. L'oxydation du Hg<sup>0</sup> en Hg(I) pourrait être facilitée par la complexation du Hg(I) par les Cl<sup>-</sup> tel que suggéré dans la littérature (Yamamoto, 1996; Amyot et al., 1997b; Équation 7).



#### *Objectifs de recherche et hypothèses de travail précises*

1. Évaluer en laboratoire, l'importance des ions chlorure et des semiquinones dans la réaction d'oxydation du Hg<sup>0</sup> en Hg(II).

Hypothèse: Il y a oxydation du Hg<sup>0</sup> en présence simultanée d'ions chlorure et de semiquinones produits par irradiation UV (Ronfard-Haret et al., 1980).

2. Évaluer le rôle des radicaux organiques (comme les semiquinones) et/ou des radicaux libres (tels les radicaux hydroxyles et superoxydes) photoproducts dans l'oxydation du Hg<sup>0</sup> en comparant l'oxydation (au noir) à la photooxydation du Hg<sup>0</sup> en eau salée (contenant suffisamment Cl<sup>-</sup>) du fleuve Saint-Laurent.

Hypothèse: La constante de vitesse (k) de l'oxydation au noir du Hg<sup>0</sup> (sans radicaux photoproducts) sera moins élevée que k de la photooxydation du Hg<sup>0</sup> (radicaux photoproducts présents) dans l'eau estuarienne du fleuve Saint-Laurent.

$$K_{\text{oxydation au noir}} < k_{\text{photooxydation}}$$

3. Déterminer la cinétique de l'oxydation du Hg<sup>0</sup> dans l'eau de surface du fleuve Saint-Laurent.

Hypothèse: La réaction suit une cinétique de pseudo-premier ordre par rapport à la concentration en Hg<sup>0</sup> dans l'eau contenant suffisamment d'ions chlorure et

d'agent(s) oxydant(s) soumis à une irradiation constante d'UV; k sera constant indépendamment de la concentration initiale de  $\text{Hg}^0$ .

4. Vérifier l'importance de la concentration en ions chlorure sur la photooxydation du  $\text{Hg}^0$  en eau naturel: i) en comparant la constante de vitesse (k) de l'oxydation du  $\text{Hg}^0$  observée en eau douce et en eau salée, et ii) en comparant k en eau douce où nous avons ajouté ou non des ions chlorure.

Hypothèses: i) La constante de vitesse de l'oxydation du  $\text{Hg}^0$  dans la portion dulcicole ou dans les tributaires du fleuve Saint-Laurent ( $[\text{Cl}^-] < 0.001 \text{ M}$ ) sera inférieure à la constante de vitesse de l'oxydation du  $\text{Hg}^0$  dans l'estuaire du fleuve ( $[\text{Cl}^-] > 0.25 \text{ M}$ );

$$k_{\text{eau douce}} < k_{\text{eau salée}}$$

ii) la constante de vitesse de l'oxydation du  $\text{Hg}^0$  dans la portion d'eau douce du fleuve Saint-Laurent augmentera significativement lorsqu'on y ajoutera  $0.5 \text{ M Cl}^-$ .

$$k_{\text{eau douce}} < k_{\text{eau douce} + 0.5 \text{ M Cl}^-}$$

5. Déterminer le spectre d'action polychromatique de l'oxydation du  $\text{Hg}^0$  dans l'eau de surface de l'estuaire du fleuve Saint-Laurent.

Hypothèse: L'oxydation du  $\text{Hg}^0$  dans l'eau de surface de l'estuaire du fleuve Saint-Laurent est principalement induite par les UV qui excitent les benzoquinones en semiquinones (Ronfard-Haret et al., 1980).

6. Vérifier à l'aide de suppresseurs spécifiques, l'importance des radicaux hydroxyles ( $\cdot\text{OH}$ ) et superoxydes ( $\text{O}_2^{\cdot-}$ ) sur l'oxydation du  $\text{Hg}^0$  dans l'eau de surface de l'estuaire du fleuve Saint-Laurent.

Hypothèse: En absence de  $\cdot\text{OH}$  et/ou  $\text{O}_2^{\cdot-}$ , l'oxydation du  $\text{Hg}^0$  en eau de surface de l'estuaire du fleuve est diminuée ou n'a pas lieu.

7. Déterminer l'importance de la concentration en oxygène dissout ( $[O_2]$ ) dans l'oxydation du  $Hg^0$  en eau de surface de l'estuaire du fleuve Saint-Laurent.

Hypothèse: La gamme de  $[O_2]$  présent dans le fleuve Saint-Laurent ne sera pas limitante à l'oxydation du  $Hg^0$ .

8. Déterminer l'importance relative des procédés biotiques et abiotiques dans l'oxydation du  $Hg^0$  en eau de surface de l'estuaire du fleuve Saint-Laurent en éliminant les microorganismes de l'eau en stérilisant l'eau i) par chauffage, ii) par filtration et iii) par ajout de chloroforme.

Hypothèse: L'oxydation du  $Hg^0$  en eau de surface du fleuve est une réaction surtout photochimique et donc un procédé abiotique qui se produira dans l'eau stérilisée au même titre que dans l'eau non-stérilisée.

9. Déterminer quel mécanisme influence de manière plus importante, le devenir du  $Hg^0$  en eau de surface dulcicole et en eau salée: l'oxydation du  $Hg^0$  ou la volatilisation du  $Hg^0$ .

Hypothèse: L'oxydation du  $Hg^0$  en eau de surface douce et salée est plus importante que la volatilisation du  $Hg^0$  hors de l'eau.

### *3.2 Les réactions d'oxydoréduction du Hg dans la neige*

L'objectif principal de cette section est d'étudier la réactivité du Hg dans la neige. Plus précisément, nous étudierons les réactions d'oxydoréduction du Hg dans la neige qui pourraient expliquer, au moins en partie, les variations temporelles et spatiales des concentrations en Hg dans les couverts neigeux.

#### *Hypothèse générale*

Le Hg dans la neige se transforme. Il y a un transfert neige/air du Hg avec le vieillissement du couvert neigeux causé, au moins en partie, par la (photo)réduction du Hg(II) en Hg<sup>0</sup> et par la volatilisation subséquente du Hg<sup>0</sup> hors du couvert neigeux. Cette réduction peut être masquée ou freinée par la réaction opposée, l'oxydation du Hg<sup>0</sup> dans les couverts neigeux sous influence plus importante d'embruns marins ou contenant plus de Cl<sup>-</sup>.

#### *Objectifs de recherche et hypothèses de travail précises*

1. Déterminer le dynamisme du Hg dans le couvert neigeux en faisant un suivi temporel des concentrations en Hg total dans la première strate du couvert neigeux.

Hypothèse: La concentration en Hg total dans la première strate du couvert neigeux diminuera avec son vieillissement.

2. Étudier trois mécanismes potentiels qui pourraient expliquer une diminution importante des concentrations en Hg total dans le couvert neigeux avec son vieillissement. Soient:

- i) la percolation de l'eau de fonte entraînant le Hg vers le bas du couvert neigeux résultant en un transfert neige-sol du Hg;
- ii) la migration des aérosols auxquels serait adsorbé du Hg vers le bas du couvert neigeux résultant en un transfert neige-sol du Hg;
- iii) la réduction du Hg(II) en Hg<sup>0</sup> volatile dans le couvert neigeux résultant en un transfert neige-air du Hg par la volatilisation du Hg<sup>0</sup> hors du couvert neigeux.

Hypothèse: Une réduction importante, rapide et récurante de la concentration en Hg total dans la neige ne s'explique pas par i) la percolation d'eau de fonte ou par ii) la migration d'aérosols chargés de Hg vers le bas du couvert neigeux mais par iii) la réduction du Hg(II) en Hg<sup>0</sup> volatile dans la neige et par la volatilisation du Hg<sup>0</sup>.

3. Vérifier si tout le Hg(II) du couvert neigeux est photoréductible.

Hypothèse: Tout le Hg(II) du couvert neigeux est photoréductible.

4. Déterminer le spectre d'action polychromatique de la réduction du Hg(II) dans un couvert neigeux.

Hypothèse: La réduction du Hg(II) dans la neige est induite surtout par les UV comme c'est le cas pour la réduction du Hg(II) en eau douce de surface contenant peu de matière organique dissoute (Amyot et al., 1997a).

5. Déterminer si la réduction du Hg(II) dans le couvert neigeux est une réaction photochimique (se produisant en présence de lumière seulement) ou photochimiquement induite (pouvant se poursuivre au noir, suite à une irradiation initiale).

Hypothèse: La réduction du Hg(II) dans la neige est une réaction photochimiquement induite qui peut se poursuivre au noir.

6. Étudier l'effet des Cl<sup>-</sup> sur la réduction du Hg(II) dans le couvert neigeux en i) comparant l'importance de la réduction du Hg(II) dans la neige en milieu tempéré contenant des [Cl<sup>-</sup>] variables, en ii) comparant la réduction du Hg(II) dans la neige d'un milieu tempéré où des Cl<sup>-</sup> ont été ajoutés, et en iii) comparant la réduction du Hg(II) dans la neige arctique sous influence importante ou non d'embruns marins et donc de Cl<sup>-</sup>.

Hypothèse: La réduction du Hg(II) est moins importante dans la neige contenant plus de Cl<sup>-</sup> à cause d'une plus importante oxydation du Hg<sup>0</sup> ou d'une stabilisation des chlorocomplexes de Hg(II) moins photoréductibles (Horváth et Volger, 1993; Xiao et al., 1994; Pleijel et Munthe, 1995; Costa, 1997).

7. Observer l'oxydation du Hg<sup>0</sup> dans l'eau de fonte de la neige provenant d'un milieu tempéré sous faible influence d'embruns marins et contenant peu de Cl<sup>-</sup>.

Hypothèse: Il y a oxydation du  $\text{Hg}^0$  dans l'eau de fonte contenant peu de  $\text{Cl}^-$  au même titre que dans l'eau de surface dulcicole.

8. Étudier l'effet des ions chlorure sur l'oxydation du  $\text{Hg}^0$  dans l'eau de fonte de la neige i) en comparant la constante de vitesse ( $k$ ) de l'oxydation du  $\text{Hg}^0$  observée dans la neige tempérée ou dans la neige arctique sous faible influence d'embruns marins au  $k$  dans la neige sous forte influence d'embruns marins, et ii) en comparant  $k$  dans la neige tempérée à laquelle des  $\text{Cl}^-$  ont été ajoutées.

Hypothèses: i) La constante de vitesse de l'oxydation du  $\text{Hg}^0$  ( $k$ ) dans l'eau de fonte de la neige contenant de faibles  $[\text{Cl}^-]$  provenant de milieu tempéré ou Arctique est inférieure à  $k$  dans la neige Arctique sous forte influence d'embruns marins et donc aux  $[\text{Cl}^-]$  élevées;

$$k_{\text{neige sans embruns marins}} < k_{\text{neige avec embruns marins}}$$

ii) la constante de vitesse de l'oxydation du  $\text{Hg}^0$  ( $k$ ) dans l'eau de fonte est plus élevées lorsque 0.5 M  $\text{Cl}^-$  est ajouté.

$$k_{\text{neige} + 0.5 \text{ M Cl}^-} > k_{\text{neige sans ajout de Cl}^-}$$

#### 4. Méthodologie

Cette section décrit de façon générale, l'approche expérimentale utilisée à la réalisation de cette thèse. Elle est divisée en trois grandes parties: l'étude des réactions d'oxydoréduction du Hg en eau de surface (1.5.1), dans la neige (1.5.2) ainsi que des notes générales sur l'analyse du Hg (1.5.3).

##### 4.1 Les réactions d'oxydoréduction du Hg en eau de surface

#### 4.1.1 Préparation des solutions

L'étude de l'oxydation du Hg<sup>0</sup> en laboratoire a été faite en préparant des solutions synthétiques avec de l'eau ultra-pure tamponnée à pH 8 auxquelles a été ajouté du Hg<sup>0</sup><sub>(aq)</sub>. L'oxydation du Hg<sup>0</sup> en eau naturelle s'est faite par l'ajout de Hg<sup>0</sup><sub>(aq)</sub> à de l'eau de surface. L'ajout de Hg<sup>0</sup> est nécessaire à l'observation de l'oxydation puisque la majorité du Hg retrouvé dans l'eau naturelle est sous forme de Hg(II) et que la réaction finale habituellement observable est la réduction du Hg(II) en Hg<sup>0</sup>. Les solutions de Hg<sup>0</sup><sub>(aq)</sub> ont été préparées en faisant barboter une solution d'eau avec de l'argon ultra-pure qui passe par une goutte de Hg<sup>0</sup> métallique (voir les méthodes des Chapitres 2 et 3). Cette approche expérimentale comporte certains avantages comparativement à l'approche traditionnelle où l'on ajoutait une goutte de Hg métallique (Hg<sup>0</sup><sub>(l)</sub>) en solution pour étudier l'oxydation du Hg<sup>0</sup> (de Magalhães et Tubino, 1995; Yamamoto, 1996). Premièrement, on retrouve en eau de surface du Hg<sup>0</sup><sub>(aq)</sub> et non du Hg<sup>0</sup><sub>(l)</sub> qui pourrait permettre des réactions d'oxydation hétérogènes faisant intervenir la surface de la goutte de Hg. Aussi, notre approche nous permet d'ajuster la concentration en Hg<sup>0</sup> et d'obtenir des concentrations aussi faibles que désirées. Les concentrations finales de Hg<sup>0</sup><sub>(aq)</sub> en solution étaient généralement sous la barre du nM, concentration à laquelle la présence du Hg(I) dimérique (Hg<sub>2</sub><sup>2+</sup>) est négligeable (Morel et al., 1998). À des concentrations au-dessus du nM, Hg<sub>2</sub><sup>2+</sup> pourrait être un constituant important du Hg dissout et brouiller les résultats d'oxydation du Hg<sup>0</sup>, soit en devenant un produit final de l'oxydation ou en devenant un produit intermédiaire à l'oxydation du Hg<sup>0</sup>.

Pour étudier, en laboratoire, l'importance des ions chlorure et des semiquinones (radicaux organiques) sur l'oxydation du Hg<sup>0</sup>, nous avons réalisé des expériences en présence/absence de KCl et de *p*-benzoquinones qui produisent des semiquinones lorsque irradiés aux UV (Ronfard-Haret et al., 1980; voir méthodes du Chapitre 2). L'importance des radicaux libres tels les 'OH et

les  $O_2^{\cdot-}$  sur l'oxydation du  $Hg^0$  a été déterminée par l'ajout de suppresseurs spécifiques de radicaux aux échantillons d'eau synthétiques et naturels (voir méthodes du Chapitre 3).

L'importance de l'oxygène sur l'oxydation du  $Hg^0$  a été déterminée en comparant les taux d'oxydation du  $Hg^0$  dans de l'eau naturelle contenant des concentrations d' $O_2$  typiquement observées dans le fleuve ( $9 \text{ mg}\cdot\text{L}^{-1}$ ) à de l'eau dont nous avons purgé l' $O_2$  dissout en barbotant l'échantillon à l'aide d'argon ultra-pure ( $[O_2] = 0.09 \text{ mg}\cdot\text{L}^{-1}$ ; voir méthodes du Chapitre 3).

Le rôle potentiel des réactions biotiques dans l'oxydation du  $Hg^0$  a été caractérisé par trois méthodes indirectes. Premièrement, nous avons neutralisé les microorganismes vivants en ajoutant du chloroforme à l'échantillon d'eau; nous avons ensuite stérilisé l'eau en la chauffant; puis nous avons enlevé les microorganismes de l'eau par filtration (voir méthodes du Chapitre 3). L'importance des réactions biotiques a été vérifiée en comparant les taux d'oxydation du  $Hg^0$  dans l'eau traitée par ces trois méthodes aux échantillons d'eau non traitée.

#### *4.1.2 Sites d'étude des réactions d'oxydoréduction en eau de surface, échantillonnage de l'eau et prise de données auxiliaires*

Cinq sites d'échantillonnage ont été choisis le long du fleuve Saint-Laurent pour leur différentes salinités (Figure 2.1, p.74 et Tableau 2.1, p.72). Trois sites d'eau douce ont été choisis, deux tributaires du fleuve, les rivières Gouffre et Escoumins ainsi qu'un site dans la portion d'eau douce du fleuve Saint-Laurent au niveau de Cap Rouge. Les portions estuariennes du fleuve Saint-Laurent au niveau de Baie-St. Paul et des Escoumins constituaient nos deux sites d'eau salée.

L'eau de surface a été échantillonnée à marée haute à partir de la rive pour assurer un échantillonnage d'eau salée et avant le lever du soleil pour éviter la formation d'oxydants

photoproducts avant le début des expériences. L'échantillonnage s'est fait en remplissant des bouteilles en Teflon de 1 L à 0.5 m de profondeur. Le pH, la concentration en oxygène dissout, en carbone organique dissout, et en ions majeurs ont aussi été dosés de façon à caractériser l'échantillon d'eau (voir les méthodes des Chapitres 2 et 3). Les échantillons d'eau prélevés sur le terrain étaient rapportés au laboratoire et utilisés la même journée pour faire les expériences d'oxydation du Hg<sup>0</sup>.

#### *4.1.3 Les expériences d'incubation des échantillons d'eau*

L'oxydation du Hg<sup>0</sup> dans l'eau de surface a été étudiée en incubant à 17°C sous une lampe UV les échantillons d'eau auxquels nous avons ajouté du Hg<sup>0</sup><sub>(aq)</sub> (voir les méthodes des Chapitres 2 et 3). La quantité de photons pénétrant les vaisseaux d'incubation a été caractérisée par actinométrie (Tableau 2.2, p.73). Les vaisseaux d'incubation ne comprenaient pas de volume mort pour éviter la perte de Hg<sup>0</sup> par volatilisation vers cet espace. Les concentrations en Hg<sup>0</sup> et Hg total étaient suivies pendant la période d'incubation et dans les minutes suivant celle-ci, la diminution de concentration en Hg<sup>0</sup> étant interprétée comme l'oxydation du Hg<sup>0</sup> en Hg(II).

Une étude du spectre d'action polychromatique de l'oxydation du Hg<sup>0</sup> a été réalisée en incubant des échantillons d'eau sous le soleil dans un bain d'eau thermostatée à 15°C enveloppé de filtres laissant passer différentes bandes de longueurs d'ondes du soleil (voir les méthodes du Chapitre 3). Le filtre mylar empêchait l'irradiation par les UV-B, le filtre UV-Lee empêchait l'irradiation par les UV-A et les UV-B, le papier d'aluminium a été utilisé pour générer des contrôles d'oxydation au noir tandis que les échantillons sans filtres étaient irradiés par les UV-A, UV-B et par le visible.

## 4.2 *Les réactions d'oxydoréduction du Hg dans la neige*

### 4.2.1 *Sites d'étude des réactions d'oxydoréduction du Hg dans la neige, échantillonnage de la neige et prise de données auxiliaires*

Trois sites d'échantillonnage ont été choisis pour étudier les réactions d'oxydoréduction du Hg dans la neige: i) la base de plein air Ste-Foy dans la région suburbaine de Québec et donc sous influence anthropique, ii) la région tempérée de ELA (Experimental Lakes Area, nord-ouest ontarien) éloignée des influences anthropiques et iii) la région de Resolute Bay dans l'extrême Arctique canadien, éloignée des influences anthropiques et sous forte influence d'embruns marins par endroit. La majorité des expériences ont été réalisées avec de la neige provenant de couverts neigeux se trouvant au-dessus de cours d'eau gelés pour minimiser l'influence potentielle du sol ou de la végétation sur les réactions d'oxydoréduction du Hg dans les couverts neigeux.

L'échantillonnage de la neige s'est fait en minimisant sa contamination au Hg et autres composés pouvant interférer avec le cycle d'oxydoréduction du Hg (voir les méthodes des Chapitres 4 et 5). Le pH, la conductivité, la concentration en oxygène dissout, en carbone organique dissout et en ions majeurs ont aussi été dosés de façon à caractériser l'échantillon de neige. De plus, les propriétés physiques des différentes strates des couverts neigeux telles la densité de la neige, l'équivalence en eau, la température et le type de grains, ont été caractérisées en faisant des profils stratigraphiques sur le terrain (Colbeck et al., 1990).

### 4.2.2 *Étude de la réduction du Hg(II) dans la neige*

Nous avons effectué des expériences de réduction du Hg(II) dans la neige d'abord en incubant des échantillons d'eau de fonte sous une lampe UV à 17°C puis en incubant des échantillons de

neige solide sous le soleil à température ambiante (température  $\leq 10^{\circ}\text{C}$ ). Les concentrations en  $\text{Hg}^0$  et Hg total étaient quantifiées en fonction du temps d'incubation, une augmentation en  $\text{Hg}^0$  avec le temps d'incubation étant interprétée comme la réduction du  $\text{Hg(II)}$  en  $\text{Hg}^0$ .

Comme dans les études d'oxydation du  $\text{Hg}^0$  dans l'eau (voir la section 1.5.1.3), une étude du spectre d'action polychromatique de la réduction du  $\text{Hg(II)}$  a été réalisée en incubant des échantillons de neige solide sous le soleil, enveloppés de filtres laissant passer différentes bandes de longueurs d'ondes du soleil (voir les méthodes du Chapitre 5).

#### *4.2.3 Étude de l'oxydation du $\text{Hg}^0$ dans la neige*

L'oxydation du  $\text{Hg}^0$  dans la neige a été étudiée en incubant à  $17^{\circ}\text{C}$  sous une lampe UV des échantillons d'eau de fonte auxquels nous avons ajouté du  $\text{Hg}_{(\text{aq})}^0$  (voir les méthodes des Chapitres 4 et 5) en utilisant les mêmes méthodes de production de solution de  $\text{Hg}_{(\text{aq})}^0$  et d'incubation que pour les expériences d'oxydation du  $\text{Hg}^0$  en eau de surface (voir les sections 4.1.1 et 4.1.3 respectivement).

#### *4.3 L'analyse de $\text{Hg}^0$ et du Hg total*

Bien que l'appareillage spécifique ait changé suivant la gamme de concentrations en Hg à doser dans les échantillons d'eau ou de neige, l'analyse du Hg s'est faite sur le même principe de base: la volatilisation du  $\text{Hg}^0$  de l'échantillon par un système de bullage, la préconcentration par amalgamation de ce  $\text{Hg}^0$  sur un piège de fil d'or, la désorption du Hg par chauffage du fil d'or puis la détection du Hg par fluorescence atomique à vapeur froide (CVAFS). La détection du Hg se fait en excitant un électron de la couche externe de l'atome de Hg en l'irradiant à une longueur d'onde précise (237.5 nm). Lorsque l'électron excité retourne à son état fondamental, il émet un

photon, l'émission de photons étant proportionnelle à la quantité d'atome de Hg présent dans l'échantillon.

La calibration des fluoromètres a été effectuée en injectant des concentrations connues de  $\text{Hg}^0$  dans les trappes d'or. Le contrôle de qualité du système complet de mesure de Hg total incluant le bullage, la préconcentration sur trappe d'Au et la détection du Hg, a été assuré à l'aide de solutions standards de  $\text{HgCl}_2$  et de solutions servant à des tests d'intercalibration entre laboratoires dosant le Hg. Le contrôle de qualité du système de mesure des faibles concentrations de  $\text{Hg}^0$  a été assuré en intercalibrant deux systèmes de dosage en injectant des solutions de  $\text{Hg}_{(\text{aq})}^0$  fraîchement préparées en laboratoire dans chacun des systèmes de bullage (voir les méthodes du Chapitre 5). La limite de détection pour chacune des méthodes d'analyse de Hg a été déterminée en multipliant par trois l'écart-type de 10 blancs de terrain tandis que la limite de quantification a été calculée en multipliant par 10 cette même valeur.

## 5. Résultats

Cette section renferme les principaux résultats de la thèse en deux sections, les résultats découlant des études des réactions d'oxydoréduction du Hg en eau de surface (1.6.1) et ceux découlant des réactions d'oxydoréduction du Hg dans la neige (1.6.2). Les résultats de la section 1.6.1 sont résumés dans deux manuscrits: le premier est publié dans le journal Environ. Sci. Technol., au Chapitre 2 tandis que le second sera soumis à un journal sous peu et fera partie du Chapitre 3. Les résultats de la section 1.6.2 sont résumés dans deux autres manuscrits ainsi qu'à l'annexe A: le premier manuscrit est publié dans le journal Environ. Sci. Technol., au Chapitre 4 et le second manuscrit est accepté pour publication dans le journal J. Geophys. Res. et fera partie

du Chapitre 5. Le numéro des paragraphes de résultats correspond au numéro des objectifs et hypothèses.

### *5.1 Les réactions d'oxydoréduction du Hg en eau de surface*

1. En laboratoire, l'oxydation du  $\text{Hg}^0$  a lieu en présence simultanée d'UV, de semiquinones et d'ions chlorure mais ne se produit pas en l'absence de l'un d'eux (Figure 2.3, p.77).
2. Il y a photooxydation du  $\text{Hg}^0$  dans l'eau de l'estuaire du fleuve Saint-Laurent après ajout de  $\text{Hg}_{(\text{aq})}^0$  (Figure 2.5 (a), p.79;  $k = 0.58 \text{ h}^{-1}$ ). L'oxydation est statistiquement significative mais très faible, le taux d'oxydation est d'un ordre de grandeur plus faible que celui de la photooxydation (Figure 2.5 (a), p.79;  $k = 0.06 \text{ h}^{-1}$ ). En eau de surface soumise aux radiations solaires, la photooxydation domine. Par contre, en profondeur, l'oxydation au noir du  $\text{Hg}^0$  pourrait être significative. Ces résultats ont été obtenus en supposant que les réactions suivent une réaction de pseudo-premier ordre par rapport au  $\text{Hg}^0$ . À première vue, cette supposition semble correcte puisque le  $\ln[\text{Hg}^0]$  varie linéairement avec le temps d'exposition aux UV.
3. L'oxydation du  $\text{Hg}^0$  dans l'eau de surface de l'estuaire suit une cinétique de pseudo-premier ordre lorsque soumis à une irradiation constante d'UV (Figure 2.5 (b), p.79) puisque les constantes de vitesse de réaction varient peu avec la concentration initiale de  $\text{Hg}^0$ .
4. Les ions chlorure jouent un rôle important dans l'oxydation du  $\text{Hg}^0$ . La photooxydation du  $\text{Hg}^0$  dans l'estuaire du fleuve Saint-Laurent est plus importante que celle observée dans la portion dulcicole ou dans les tributaires du fleuve (Tableau 2.1, p.72). De plus, la constante de

vitesse de la réaction d'oxydation du  $\text{Hg}^0$  dans la rivière Gouffre a augmenté significativement après l'ajout d'ions chlorure, passant de  $0.26 \text{ h}^{-1}$  à  $0.56 \text{ h}^{-1}$  (Figure 2.6, p.80).

5. Les UV induisent principalement l'oxydation du  $\text{Hg}^0$  en eau de surface de l'estuaire du fleuve Saint-Laurent (Figure 3.1, p.104 et Tableau 3.2, p.102): l'oxydation au noir ne s'est pas avérée statistiquement significative, le visible induit une oxydation significative mais faible ( $k = 0.09 \text{ h}^{-1}$ ), tandis que le visible + UV-A et le visible + UV-A + UV-B induisent une photooxydation plus importante ( $k = 0.59 \text{ h}^{-1}$  et  $0.67 \text{ h}^{-1}$  respectivement). Il faut interpréter le résultat négatif de la régression prédisant l'oxydation au noir avec prudence puisque la puissance du test est faible, soit 0.30 comparativement au 0.80 désiré. Des expériences additionnelles d'incubation au noir avec un effectif d'au moins 20 échantillons seraient nécessaires pour éléver la puissance du test à 0.80 et confirmer le résultat. L'irradiation additionnelle des UV-B au visible + UV-A pourrait être responsable de la légère augmentation du taux de réaction de la photooxydation de  $0.59 \text{ h}^{-1}$  à  $0.67 \text{ h}^{-1}$  bien que cette augmentation ne soit pas statistiquement significative (Tableau 3.2, p.103). Nous estimons que l'irradiation des UV-A est surtout responsable de l'oxydation du  $\text{Hg}^0$  en eau de surface de l'estuaire du fleuve Saint-Laurent lorsque incubée sous un soleil du mois d'août à notre latitude ( $46^\circ 49' \text{N}$ ).

6. L'ajout de méthanol, un suppresseur de  $\cdot\text{OH}$  (Zhou et Mopper, 1990), à de l'eau de l'estuaire a fait diminuer le taux de photooxydation du  $\text{Hg}^0$  de 25% ( $k_{\text{contrôle}} = 0.43 \text{ h}^{-1}$  versus  $k_{\text{méthanol}} = 0.32 \text{ h}^{-1}$ ; Figure 3.3 (a), p.106;  $p = 0.01$  selon le test d'intercomparaison post-hoc de l'ANCOVA). L'ajout de SOD, une enzyme qui supprime  $\text{O}_2^-$  (Zafiriou et al., 1990), n'a pas influencé le taux de photooxydation du  $\text{Hg}^0$  ( $k_{\text{contrôle}} = 0.43 \text{ h}^{-1}$  versus  $k_{\text{SOD}} = 0.42 \text{ h}^{-1}$ ; Figure 3.3 (a), p.106). Nous

concluons donc que les radicaux libres  $\cdot\text{OH}$  pourraient jouer un rôle dans l'oxydation du  $\text{Hg}^0$  en eau de surface estuarienne tandis que les radicaux  $\text{O}_2^\cdot$  ne semblent pas oxyder le  $\text{Hg}^0$ .

7. La réduction de la concentration d' $\text{O}_2$  dissout de  $9 \text{ mg}\cdot\text{L}^{-1}$  à  $0.9 \text{ mg}\cdot\text{L}^{-1}$  n'a pas influencer le taux de photooxydation du  $\text{Hg}^0$  dans l'eau de surface de l'estuaire (Figure 3.4, p.107). Nous estimons donc que la concentration en  $\text{O}_2$  dissout n'est pas un élément limitant à l'oxydation du  $\text{Hg}^0$  en eau naturelle du fleuve Saint-Laurent où la concentration en  $\text{O}_2$  dissout de la colonne d'eau est assez constante et plus élevée que  $0.9 \text{ mg}\cdot\text{L}^{-1}$  ( $9.4 \pm 0.1 \text{ mg}\cdot\text{L}^{-1}$ ,  $n = 10$ ).

8. La stérilisation de l'eau de surface de l'estuaire par l'ajout de chloroforme ou en chauffant l'eau n'a pas influencé le taux de photooxydation du  $\text{Hg}^0$  tandis que la filtration des microorganismes a fait augmenter le taux de photooxydation du  $\text{Hg}^0$  (Figure 3.5 (a) (b) et (c) respectivement, p.108). Une diminution plutôt qu'une augmentation du taux d'oxydation suite à une filtration aurait signifié un rôle possible des microorganismes. Ceux-ci semblent donc jouer un rôle minimal dans l'oxydation du  $\text{Hg}^0$  en eau de surface de l'estuaire. Il est cependant possible que l'augmentation du taux d'oxydation dans l'eau filtrée reflète une diminution de la réaction opposée, la réduction du  $\text{Hg(II)}$  qui elle-même pourrait être influencée par les microorganismes ou des particules éliminés par filtration de l'eau.

9. La photooxydation du  $\text{Hg}^0$  semble affecter de manière plus importante le devenir du  $\text{Hg}^0$  dans la colonne d'eau que sa simple volatilisation hors de l'eau. Il est possible de prédire le taux d'extinction des UV-A dans l'eau selon l'équation de Scully et Lean (1994):

$$\eta_{UV-A} = 0.3 \times [DOC]^{1.53} \quad (6)$$

Nous estimons que la photooxydation du  $\text{Hg}^0$  induite par les UV-A peut se produire jusqu'à une profondeur de 1.8 m dans la colonne d'eau du fleuve Saint-Laurent (en posant l'hypothèse que 1% de l'irradiation des UV-A de la surface de l'eau est nécessaire à la photooxydation du  $\text{Hg}^0$ ; voir la discussion du Chapitre 3). En multipliant le taux de photooxydation du  $\text{Hg}^0$  ( $k = 0.6 \text{ h}^{-1}$ ; Figure 3.1, p.104) par la concentration en  $\text{Hg}^0$  en eau de surface ( $200 \text{ pmol} \cdot \text{m}^{-3}$ ) puis par la profondeur de colonne d'eau à laquelle la réaction peut se produire (1.8 m), nous calculons un taux de perte de  $\text{Hg}^0$  d'environ  $300 \text{ pmol} \cdot \text{m}^{-2} \text{ h}^{-1}$  résultant de la photooxydation du  $\text{Hg}^0$  induit par les UV-A. À titre comparatif, nous estimons un taux de perte de  $\text{Hg}^0$  par la volatilisation hors de l'eau, tel que calculé par la loi de Fick, d'environ  $7 \text{ pmol} \text{ m}^{-2} \text{ h}^{-1}$  en utilisant un coefficient de transfert de masse  $1 \text{ cm h}^{-1}$  (Poissant et al., 2000) et une concentration en  $\text{Hg}^0$  dans l'eau de surface de  $200 \text{ pmol} \cdot \text{m}^{-3}$  (la concentration en  $\text{Hg}^0$  dans l'air étant négligeable). Donc, dans la portion de l'estuaire du fleuve Saint-Laurent, la photooxydation du  $\text{Hg}^0$  semble avoir une plus grande influence sur le devenir du  $\text{Hg}^0$  que la volatilisation du  $\text{Hg}^0$  pendant les journées d'été, même lors des journées de grands vents où le coefficient de transfert de masse peut atteindre  $10 \text{ cm h}^{-1}$  (Poissant et al., 2000).

## 5.2 Les réactions d'oxydoréduction du Hg dans la neige

1. Le Hg dans la neige semble être dynamique. Nous avons observé une perte de Hg total avec le vieillissement du même dépôt de neige d'en moyenne 54 % en 24 h pour un couvert neigeux en région suburbaine (Figure 4.1, p.129) et d'en moyenne 40 % pour un couvert neigeux en région éloignée (Figure 5.2, p.156). Aucune augmentation n'a été observée avec le vieillissement de la neige malgré l'apport probable de Hg atmosphérique par déposition sèche surtout dans le cas du couvert neigeux en région suburbaine.

2. i) La percolation d'eau de fonte, à elle seule, ne peut expliquer la perte de Hg observée dans les couverts neigeux puisque la température de l'air et de la neige n'a pas augmenté au-dessus de 0°C durant les temps d'échantillonnage (voir Figure 4.1 (b), p.129).

ii) Le transfert de Hg neige-sol par la migration des aérosols contenant du Hg vers le bas du couvert neigeux ne semble pas être important et ne pourrait donc pas expliquer les pertes de Hg total. Nous avons observé des profils stratigraphiques de Hg total dans la neige diminuant avec la profondeur, pouvant indiquer une réduction du Hg(II) (peu volatile) en Hg<sup>0</sup> (volatile) et un transfert de Hg<sup>0</sup> de la neige vers l'atmosphère plutôt qu'un transfert de Hg(II) de la neige vers le sol, et ce pour des couverts neigeux en région suburbaine, (Tableau 4.1, p.128 et Figure 4.2, p.130) en région éloignée (Figure 5.3, p.157) ainsi qu'en région Arctique sous faible influence d'embruns marins (Figure A.1, p.171).

iii) La photoréduction du Hg(II) dans la neige et la volatilisation subséquente du Hg<sup>0</sup> pourraient être des mécanismes importants par lesquels le Hg est perdu dans le couvert neigeux avec son vieillissement. Dans la neige provenant d'une région suburbaine, nous avons observé de la photoréduction du Hg(II) en Hg<sup>0</sup> dans l'eau de fonte incubée sous une lampe UV ainsi que dans la neige fraîche incubée *in situ* au soleil d'hiver (Figures 4.4 (a) et (b) respectivement, p.133). Nous avons également observé la photoréduction du Hg(II) dans la neige provenant d'une région éloignée tempérée (Figure 5.4, p.158) et d'une région Arctique sous faible et forte influence d'embruns marins (Figures A.2 (a) et (b) respectivement, p.173). Ces observations suggèrent que la perte de Hg observée dans la neige fraîche pourrait se faire par un transfert neige-air du Hg<sup>0</sup> volatile produit par la réduction du Hg(II).

3. Tout le Hg(II) présent dans le couvert neigeux d'une région éloignée et tempérée semble être photoréductible. Nous n'avons observé aucune corrélation entre l'importance de la photoréduction du Hg(II) dans la neige d'une strate donnée et la profondeur de celle-ci (Figure 5.5, p.159). La photoréduction du Hg(II) dans la 3<sup>ième</sup> et dernière strate de neige contenant moins de Hg total (Figure 5.3, p.157) était aussi importante que la photoréduction dans la première strate de neige contenant plus de Hg. Il ne semble donc pas y avoir de fraction de Hg(II) réfractaire à la photoréduction dans la neige.

4. Trois spectres d'action polychromatique de la réduction du Hg(II) dans la neige ont révélé que la réaction était surtout médiée par l'irradiation des UV-B: l'incubation des bouteilles au noir, au visible seulement ou au visible + UV-A n'a pas généré de Hg<sup>0</sup> de façon statistiquement significative alors que l'incubation des bouteilles sous le plein soleil (visible + UV-A + UV-B) a généré significativement plus (~ cinq fois plus) de Hg<sup>0</sup> que le groupe témoin au noir. Il est à noter que ce résultat est valable pour la neige provenant d'une région éloignée et tempérée (Figure 5.6 (a), p.161) ainsi que d'une région éloignée Arctique sous faible influence d'embruns marins (Figure A.3, p.174).

5. La réduction du Hg(II) dans la neige semble être une réaction photochimiquement induite et non une réaction de photolyse directe. La photoproduction de Hg<sup>0</sup> dans les échantillons incubés de façon discontinue pour 0.66 h au cours d'une expérience d'incubation de 3 h (trois fois 0.22 h au soleil + 0.78 h au noir; traitement III de la Figure 5.6 (b), p.161) était aussi importante que pour les échantillons incubés au soleil pour une période complète de 3 h (traitement IV de la Figure 5.6 (b), p.161) et ces deux types d'incubation ont généré significativement plus de Hg<sup>0</sup>

qu'une incubation continue de 0.66 h (traitement II de la Figure 5.6 (b), p.161). Nous émettons donc l'hypothèse que la réduction du Hg<sup>0</sup> est une réaction induite par les UV-B qui peut se poursuivre dans le noir pour une certaine période. Il est improbable que la réaction se poursuive dans le noir pour une longue période puisque des concentrations significatives de Hg total ont été répertoriées dans les vieilles strates de neige du fond des couverts neigeux (Figure 5.5, p.159). Des expériences de cinétique supplémentaires seraient nécessaires pour déterminer jusqu'à quand la réaction pourrait se poursuivre suite à une incubation au soleil.

6. i) Les Cl<sup>-</sup> ralentissent la réduction du Hg(II) dans la neige. La réduction du Hg(II) dans la neige d'une région éloignée et tempérée semble être moins importante dans les échantillons de neige contenant des [Cl<sup>-</sup>] plus élevées comparativement aux échantillons de neige contenant des [Cl<sup>-</sup>] plus faibles (Figure 5.7 (a), p.163).
- ii) L'ajout de Cl<sup>-</sup> sous forme de NaCl ou de KCl dans l'eau de fonte ou dans la neige solide d'une région éloignée et tempérée a diminué de façon significative la réduction du Hg(II) (Figure 5.7 (b), p.163).
- iii) La réduction du Hg(II) a lieu dans la neige Arctique contenant des faibles ou des fortes [Cl<sup>-</sup>] (Figure A.2, p.173). Cependant, nous n'observons pas de plateau de production de Hg<sup>0</sup> en fonction du temps d'incubation dans la neige contenant de plus fortes [Cl<sup>-</sup>] mais plutôt une diminution de la production après 2 h d'incubation, ce qui pourrait indiquer une suppression de la réduction du Hg(II) ou une augmentation de la réaction opposée, l'oxydation du Hg<sup>0</sup>.

7. Nous n'avons pas détecté d'oxydation du  $\text{Hg}^0$  dans l'eau de fonte provenant de neige contenant de faibles concentrations d'embruns marins et ce, dans une région suburbaine (Figure 4.4 (e), p.133), éloignée (Figure 5.7 (c), p.163) et Arctique (Figure A.4, p.175).
8. i) Comme pour l'eau de surface, les  $\text{Cl}^-$  favorisent l'oxydation du  $\text{Hg}^0$  dans la neige. Nous n'avons pas observé d'oxydation du  $\text{Hg}^0$  dans l'eau de fonte contenant de faibles concentrations en ions chlorure (voir le résultat 7) tandis qu'il y a oxydation significative dans la neige contenant de forte  $[\text{Cl}^-]$  (Figure A.4, p.175).
- ii) L'oxydation du  $\text{Hg}^0$  dans l'eau de fonte provenant de neige d'une région tempérée devient significative lorsqu'on lui ajoute des  $\text{Cl}^-$  (Figure 5.7 (c), p.163).

## 6. Discussion et intégration des résultats

### 6.1 Le $\text{Hg}^0$ est une espèce chimique moins stable que prévu

On a supposé que le  $\text{Hg}^0$  était un élément peu réactif, qu'il soit dans l'atmosphère (Schroeder et Munthe, 1998) ou dissout dans l'eau (Mason et al., 1994; Morel et al., 1998). On supposait que l'oxydation du  $\text{Hg}^0$  dans l'eau était trop lente pour affecter le devenir du  $\text{Hg}^0$  comparativement à sa simple volatilisation. Dans l'atmosphère, on rapportait des concentrations en  $\text{Hg}^0$  loin des émissions anthropiques presque constantes à environ  $1.5 \text{ ng}\cdot\text{m}^{-3}$ , et ce en tout temps de l'année et en tous lieux sur le globe. Cette théorie était renforcée par les calculs du temps de résidence du  $\text{Hg}^0$  dans la troposphère qui était assez long (0.5-2 ans; Slemr et Langer, 1992; Fitzgerald et Mason, 1996; Lamborg et al., 1999). D'un point de vue théorique, l'hypothèse de la stabilité du  $\text{Hg}^0$  en solution semblait logique étant donné la rareté des oxydants environnementaux assez puissants pour oxyder le  $\text{Hg}_{(\text{aq})}^0$  en  $\text{Hg(I)}$  qui est métastable dans l'eau (le potentiel

d'oxydoréduction du couple Hg(I)/Hg<sup>0</sup> est 1.3 V *vs* NHE (Normal Hydrogen Electrode) à pH = 7; Cartledge, 1941).

Pourtant, une photooxydation rapide du Hg<sup>0</sup><sub>(aq)</sub> a lieu en solutions contrôlées préparées en laboratoire, dans l'eau naturelle douce et dans l'eau salée ainsi que dans l'eau de fonte de neige contenant suffisamment de Cl<sup>-</sup>. Il serait donc intéressant de réévaluer les résultats de photoréduction du Hg(II) dans lesquels la réoxydation du Hg<sup>0</sup> n'a pas été considérée (Xiao et al., 1994; Amyot et al., 1994; Mason et al., 1995; Baeyens et Leermakers, 1998; Krabbenhoft et al., 1998; Lamborg et al., 1999; Costa et Liss, 2000). Par exemple, il est possible que l'état stationnaire de photoproduction de Hg<sup>0</sup> observé après un certain temps d'incubation des échantillons d'eau douce serait dû à un équilibre entre la réduction du Hg(II) et l'oxydation du Hg<sup>0</sup>. De plus, la diminution de la concentration en Hg<sup>0</sup> après 1-4 h d'irradiation solaire observée dans l'eau salée (par exemple, Figure 2.4, p.78) pourrait être causée par une accumulation suffisante de radicaux libres et/ou organiques photoproducts capables d'oxyder le Hg<sup>0</sup> (voir la section 1.6.3).

Depuis, de récentes études ont démontré que le Hg<sup>0</sup> atmosphérique était également plus réactif que prévu dans certaines conditions. L'avènement du suivi en continu des concentrations en Hg atmosphérique nous a appris qu'il y avait des épisodes massifs d'oxydation du Hg<sup>0</sup> au moment du lever du soleil aux pôles nord (Schroeder et al., 1998; Berg et al., 2001; Lindberg et al., 2002) et sud (Ebinghaus et al., 2001) et dans une région sub-Arctique (Poissant et Pilote, 2001). Mason et Sheu (2001) a émis l'hypothèse, controversée, que ce phénomène pourrait aussi se produire au niveau de l'équateur au-dessus des océans.

## 6.2 *Les Cl promoteurs d'oxydation du Hg<sup>0</sup> et/ou stabilisateurs de Hg(II)*

Les Cl<sup>-</sup> semblent jouer un rôle important dans les réactions d'oxydoréduction du Hg dans l'eau de surface et dans la neige. Ils ont les mêmes effets apparents pour ces deux compartiments: i) favoriser l'oxydation du Hg<sup>0</sup><sub>(aq)</sub> et ii) défavoriser la réduction du Hg(II).

Les taux d'oxydation de Hg<sup>0</sup> présentés dans cette thèse, combinés aux taux d'oxydation récemment publiés dénotent une oxydation généralement plus rapide dans l'eau salée ( $k = 0.5\text{-}0.9 \text{ h}^{-1}$ ) que dans l'eau douce ( $k = 0.1\text{-}0.6 \text{ h}^{-1}$ ; Tableau 3.1, p.102). De plus, l'ajout de Cl<sup>-</sup> aux échantillons d'eau douce ainsi qu'aux échantillons d'eau de fonte de neige favorise nettement l'oxydation du Hg<sup>0</sup> (Tableau 3.1, p.102 et Figure 5.7 (c), p.163 respectivement). Nous avons émis l'hypothèse que les chlorures pourraient stabiliser le Hg(I) qui est métastable en solution et diminueraient le potentiel Hg(I)/Hg<sup>0</sup> de quelques mV, ce qui permettrait un transfert d'électron plus facile du Hg<sup>0</sup> à des radicaux organiques et/ou libres photoproduits en milieux naturels. L'oxydation de cet hypothétique complexe (Hg(I)-Cl<sup>-</sup>) pourrait ensuite être rapidement complétée par de l'O<sub>2</sub> dissout dans l'eau par exemple.

La réduction du Hg(II) semble aussi être affectée par la présence de Cl<sup>-</sup>. Dans une eau salée contenant aucun ajout de Hg<sup>0</sup><sub>(aq)</sub>, une photoproduction du Hg<sup>0</sup> survient, suivie d'une diminution des concentrations en Hg<sup>0</sup> (Figure 2.4, p.78) plutôt qu'une production linéaire (Krabbenhoft et al., 1998) ou une augmentation suivie d'un plateau (Amyot et al., 1994; 1997a) telle que mesurée en eau douce. Dans la neige contenant une abondance de Cl<sup>-</sup>, la photoréduction du Hg(II) est moins importante (Figure 5.7 (a), p.163). De plus, l'ajout de NaCl ou KCl à des échantillons de neige solide ou à de l'eau de fonte a diminué significativement la réduction (Figure 5.7 (b), p.163).

Plusieurs études tendent à démontrer que les chlorocomplexes de Hg(II) (HgCl<sup>+</sup>, HgCl<sub>2</sub> et HgCl<sub>4</sub><sup>2-</sup>) sont moins photoréductibles que les hydroxocomplexes de Hg en solution artificielle

(Horváth et Vogler, 1993; Xiao et al., 1994; Pleijel et Munthe, 1995) ainsi qu'en eau naturelle (Costa, 1997). Ce constat semble être corroboré par les résultats de Gårdfeldt et al. (2001) qui démontrent des flux de Hg<sup>0</sup> moins importants au-dessus de sites d'eau salée qu'au-dessus de sites d'eau douce. Ce phénomène reste à être vérifié au-dessus des couverts neigeux contenant plus ou moins de Cl<sup>-</sup> ou d'embruns marins.

Bien que nous ayons émis l'hypothèse que les Cl<sup>-</sup> faciliteraient l'oxydation du Hg<sup>0</sup> en stabilisant le Hg(I), il est difficile de départager les effets des Cl<sup>-</sup> sur l'oxydation et la réduction à l'aide des approches expérimentales utilisées jusqu'à maintenant. On étudie présentement la réaction nette, soit la réduction du Hg(II) dans le cas d'expérience faite avec des échantillons sans ajout de Hg<sup>0</sup><sub>(aq)</sub> ou l'oxydation du Hg<sup>0</sup> dans le cas d'échantillons avec ajout de Hg<sup>0</sup><sub>(aq)</sub>. Il est donc possible que les effets apparents des Cl<sup>-</sup> sur l'oxydation et la réduction ne soient en fait qu'un seul effet observé de deux façons différentes.

Peu importe leur mécanisme d'action, les Cl<sup>-</sup> défavorisent la perte de Hg<sup>0</sup> hors des cours d'eau et peut-être aussi hors des couverts neigeux en ralentissant la réduction du Hg(II) et/ou favorisant l'oxydation du Hg<sup>0</sup>. L'épandage de sel (NaCl non raffiné) sur les routes l'hiver qui s'achemine vers les cours d'eau et la contamination de réservoirs d'eau douce par l'intrusion d'eau salée pourraient augmenter la concentration en Cl<sup>-</sup>, modifier le cycle d'oxydoréduction du Hg et promouvoir sa rétention dans l'environnement.

### 6.3 *Les oxydants potentiels du Hg<sup>0</sup>*

Nos expériences en laboratoire ont démontré que l'oxydation du Hg<sup>0</sup><sub>(aq)</sub> était possible en présence de Cl<sup>-</sup>, d'un produit photoréactif (benzoquinone) et de lumière mais ne se produisait pas en l'absence d'un de ces éléments (Figure 2.3, p.77). De plus, la réaction ne semblait pas être

issue d'une photolyse directe puisque le taux de photooxydation ne variait pas avec l'intensité de l'irradiation lumineuse (Figure 3.2 (b), p.105). L'oxydation semble donc être un processus indirect par lequel un accepteur d'électron produit par un chromophore oxyde le  $\text{Hg}^0_{(\text{aq})}$  en présence de  $\text{Cl}^-$ . Nous avons observé en laboratoire que les semiquinones produites par l'irradiation UV des benzoquinones pouvaient oxyder le  $\text{Hg}^0_{(\text{aq})}$ . Bien que les semiquinones soient des accepteurs d'électrons importants dans l'environnement pour la respiration bactérienne par exemple (Scott et al., 1998), d'autres expériences seraient nécessaires afin de vérifier qu'elles sont les composés importants de la photooxydation du  $\text{Hg}^0$  en milieux naturels, dans l'eau ou la neige.

En plus des semiquinones,  $\text{O}_2^-$  et  $\cdot\text{OH}$  pourraient être des oxydants potentiels du  $\text{Hg}^0_{(\text{aq})}$  en milieux naturels puisqu'ils y sont photoproduits à des taux suffisamment élevés pour influencer divers processus biologiques et chimiques (Mopper et Zhou, 1990; Zafiriou et al., 1990). Nos résultats semblent indiquer que  $\text{O}_2^-$  n'oxyde pas significativement  $\text{Hg}^0_{(\text{aq})}$  en milieu naturel, contrairement au radical  $\cdot\text{OH}$  qui semble contribuer à 25% du taux d'oxydation du  $\text{Hg}^0_{(\text{aq})}$  (Figure 3.3 (a), p.103). L'arrêt immédiat de la photooxydation après l'irradiation solaire suggère que les oxydants du  $\text{Hg}^0_{(\text{aq})}$  ont une courte durée de vie (Figure 3.2 (a), p.105).  $\cdot\text{OH}$  est un radical de très courte durée de vie en milieu naturel puisqu'il y est détruit par  $\text{Br}^-$  en quelques microsecondes (Stumm et Morgan, 1996). Par opposition au  $\cdot\text{OH}$ , les semiquinones sont plus stables dans l'eau (Scott et al., 1998) et elles pourraient donc être plus importantes dans l'oxydation du  $\text{Hg}^0$  en milieu naturel.

Bien que nous n'ayons pas tenté de déterminer les oxydants/réducteurs importants pour le Hg dans la neige, nous savons qu'il s'agit de composés photoproduits. Comme c'est le cas pour l'eau de surface,  $\cdot\text{OH}$  est produit dans la neige par l'irradiation des oxydes d'azote (Honrath et

al., 2000). Les benzoquinones (et donc probablement les semiquinones) sont aussi formées dans la neige par la photodégradation du 4-nitrophénol (introduit dans l'environnement par les véhicules motorisés, le smog et la dégradation de pesticides; Dubowski et Hoffman, 2000). Les semiquinones pourraient également être produites par l'irradiation de la matière organique de la neige tel qu'observé dans l'eau (Scott et al., 1998). Puisque les radicaux peuvent être de puissants oxydants et réducteurs dans les réactions impliquant le transfert d'un électron, les semiquinones et  $\cdot\text{OH}$  pourraient être des oxydants ou réducteurs du Hg dans la neige.

#### *6.4 L'importance relative de l'oxydation du $\text{Hg}^0$ versus la volatilisation du $\text{Hg}^0$*

Nous avons calculé que la photooxydation du  $\text{Hg}^0$  est plus importante que sa volatilisation dans le devenir du  $\text{Hg}^0$  dans l'estuaire du fleuve Saint-Laurent (point 9 de la section 1.5.1). Ce calcul a été fait d'après des modèles qui prédisent la volatilisation du  $\text{Hg}^0$  hors de l'eau et qui ont été validés avec des mesures de flux au-dessus de lacs et océans. Lorsque estimé plutôt que mesuré, le flux de Hg est généralement calculé à partir du modèle de la couche fine d'échange gazeux (Équation 2). De tels modèles n'ont pas encore été développés pour prédire la volatilisation du  $\text{Hg}^0$  hors des couverts neigeux. Néanmoins, des études d'échange de chaleur ou de gaz dans les couverts neigeux peuvent nous aider à prédire l'importance de la volatilisation du  $\text{Hg}^0$  que l'on pourra comparer à la photooxydation du  $\text{Hg}^0$ . Comme c'est le cas pour les échanges eau/air, les échanges de chaleur ou de gaz d'un couvert neigeux vers l'air dépendent entre autre de la diffusion. Par contre, les échanges de chaleur ou de gaz sont grandement augmentés en présence de convection naturel ou de ventilation (convection ‘forcée’ causée par un gradient de pression de surface). Albert et Hardy (1995) ont démontré qu'il y avait échange de chaleur notable pour la totalité d'un couvert neigeux épais de 28 cm quelques minutes seulement après le début d'une

perturbation de la pression de surface du couvert neigeux simulée par un ventilateur (Albert et Hardy, 1995). Cependant, cette étude a été réalisée au-dessus d'un couvert neigeux de faible densité ( $\sim 100 \text{ kg}\cdot\text{m}^{-3}$ ) comparativement aux densités mesurées à nos différents sites sous influence d'embruns marins ( $1000\text{-}5500 \text{ kg}\cdot\text{m}^{-3}$ ). Puisque la perméabilité de la neige est inversement proportionnelle à sa densité (Shimizu, 1970), il est possible que les échanges de gaz, dont le  $\text{Hg}^0_{(g)}$ , soient moins rapides à nos sites qu'au site de Albert et Hardy (1995). En conclusion, il semble qu'un couvert nival ayant une forte salinité agisse comme puits de  $\text{Hg}^0$  puisque la photooxydation du  $\text{Hg}^0$  s'y produit en quelques minutes. Cependant, il est possible que la volatilisation du  $\text{Hg}^0$  déterminera l'importance d'un couvert nival à forte salinité à agir comme puits de  $\text{Hg}^0$ . Par exemple, dans un jeune couvert nival ayant une grande porosité et étant exposé à de grands vents, la vitesse de volatilisation du  $\text{Hg}^0$  pourrait être plus rapide que la vitesse de photooxydation.

### 6.5 La neige est un réservoir photoréactif de Hg

Il y a de plus en plus d'évidences que les composés chimiques présents dans la neige et la glace subissent des transformations, incluant des réactions photochimiques (Honrath et al., 1999; 2000; Sumner et Shepson, 1999; Dubowski et Hoffman, 2000; Haan et al., 2001). Par exemple, Honrath et al. (1999; 2000) ont démontré la photoproduction de  $\text{NO}_x$  ( $\text{NO}_2$  et  $\text{NO}$ ) dans le couvert neigeux, Dubowski et Hoffman (2000) la photodégradation du 4-nitrophenol dans la neige et glace, et Haan et al. (2001) la photoproduction de CO dans la neige. Une fois produits, ces composés, qui sont volatils, quittent l'accumulation de neige et modifient la composition chimique de l'atmosphère.

D'après nos résultats, les concentrations en Hg diminuent d'environ 50% en 24 h dans des couverts neigeux situés dans des régions tempérées urbaines et éloignées. Cette diminution de Hg est causée par un transfert de Hg neige/air. De même, Ferrari et al. (2002) ont mesuré une perte complète du Hg(II) réactif en 24 h suite à une chute de neige. Nos résultats de profils stratigraphiques de Hg en fonction de la profondeur étaient également témoins de transfert de Hg neige/air dans des régions arctiques. Nous avons émis l'hypothèse que cette diminution était imputable, du moins en partie, à la photoréduction du Hg(II) en Hg<sup>0</sup> dans la neige et à la volatilisation subséquente du Hg<sup>0</sup>, une réaction que nous avons observée en région urbaine et éloignée ainsi qu'en Arctique sous faible et forte influence d'embruns marins. Puisque le Hg est un composé souvent présent dans la neige et que la photoréduction du Hg(II) a lieu dans divers couverts neigeux, il est probable que ce processus se produit dans toutes les régions du globe où la neige est présente.

Poissant et Pilote (2002) ont mesuré un flux de Hg<sup>0</sup> hors d'un couvert neigeux au-dessus du sol suite à une chute de neige pendant la journée. Ce flux pourrait être témoin d'une photoréduction rapide au cours de la journée et de la subséquente volatilisation du Hg<sup>0</sup>. Par contre, il est possible que le flux provienne directement du sol puisque des flux de Hg ont été mesurés au-dessus de divers sols (Gustin et al., 1999) et qu'il pouvait y avoir diffusion gazeuse le long du gradient de concentration dans la phase sèche de la neige (avant que l'eau de fonte produite par le gel et le dégel ne bloque les pores) (Jones et al., 1999), ce qui permet aux gaz présents dans le sol sous un couvert neigeux de s'échapper dans l'atmosphère. Cette observation devra donc être confirmée en prenant des mesures de flux de Hg au-dessus de couverts neigeux situés sur des cours d'eau gelée et différents types de sol.

Le dynamisme du Hg dans la neige rapporté dans cette thèse soulève certains questionnements face aux méthodes présentement utilisées pour construire des budgets régionaux de Hg. Les couverts neigeux ne peuvent plus être utilisés comme matrice intégrant les dépôts atmosphériques de Hg accumulé au cours des mois d'hiver comme c'était le cas précédemment (Balogh et al., 2000). Les budgets régionaux de Hg ne devraient plus utiliser des mesures de concentrations en Hg dans la neige fraîchement tombée ou provenant de collecteur automatique. Ces méthodes ne prennent pas en compte la photoréduction du Hg(II) dans la neige et la volatilisation du Hg<sup>0</sup>. Il est donc probable que les budgets présents surestiment l'importance des dépôts humides de Hg et par le fait même, du Hg transporté à la fonte vers les écosystèmes terrestres et aquatiques. Il serait préférable de prendre des mesures de Hg dans la strate inférieure de neige pour estimer le rôle de la neige comme vecteur de Hg. Malgré cette précaution, il est possible que la diminution des concentrations en Hg se poursuive à la fonte des neige dans l'eau de fonte irradiée puisque nous y avons également observé de la photoréduction du Hg(II) (Figure 5.7 (b), p.163).

En plus des budgets régionaux, l'interprétation des profils historiques de Hg dans les carottes de neige/glace devrait également considérer la possibilité que le Hg y soit dynamique. Il est présentement convenu que les concentrations en Hg dans les carottes de neige/glace subissent peu de processus diagénétiques comparativement aux concentrations en Hg répertoriées dans les carottes de sédiments, de tourbe et de sols (Rasmussen, 1994; Benoit et al., 1998). Sur de courte période géologique (i.e. période sur laquelle l'irradiation solaire est peu variable), l'estimation des taux de déposition du Hg calculé à partir des carottes de glaces/neige pourrait être sous-estimé puisque ces calculs ne considère pas la possibilité que près de la moitié du mercure fraîchement déposé dans la neige pourrait être retourné vers l'atmosphère due à la

photoréduction. Du coup, la fonte de glaciers, qui sont menacés par le réchauffement global entraînant le relargage de grandes quantités de Hg dans l'environnement, devient moins dramatique du point de vue du Hg que supposé par Schuster et al. (2002). Une complication supplémentaire pourrait survenir lorsque l'on tente d'estimer les taux de déposition de Hg sur de longues périodes géologiques (i.e. où l'irradiation solaire totale et l'importance relative des différentes longueurs d'onde varient considérablement). Puisque la photoréduction du Hg et l'intensité des radiations solaires sont reliés, la proportion du Hg total retourné vers l'atmosphère pourrait varier.

#### *6.6 Le devenir du Hg(II) déposé sur la neige polaire lors d'événements massifs d'oxydation du Hg<sup>0</sup> atmosphérique*

De récentes études nous ont appris qu'il y avait des événements massifs d'oxydation du Hg<sup>0</sup> au moment du lever du soleil aux pôles nord (Schroeder et al., 1998; Berg et al., 2001; Lu et al., 2001; Lindberg et al., 2002) et sud (Ebinghaus et al., 2001) et dans une région sub-arctique (Poissant et Pilote, 2001). Puisque ces phénomènes d'oxydation surviennent où et quand la neige recouvre le sol, le Hg oxydé est déposé sur la neige. Une étude de Lu et al. (2001) a rapporté des concentrations en Hg très élevées dans la neige durant de tels épisodes d'oxydation. Suite à ces observations, et en supposant que le Hg dans la neige ne soit pas réactif, certains chercheurs ont émis l'hypothèse que les pôles, où surviennent ces phénomènes, pourraient être des puits importants de Hg (Lu et al., 2001; Clarke, 2001; Ebinghaus et al., 2001). Cependant, les mesures prises par Lu et al. (2001) proviennent de la neige de surface et peut-être de neige fraîchement tombée (Steve Lindberg, com. pers.). Il est donc possible qu'après un certain temps au sol, une partie du Hg serait disparue suite à la photoréduction du Hg(II) de la neige, réaction

que nous avons observée dans la neige arctique ayant reçu d'importants dépôts de Hg au lever du soleil (Figure A.2 (b), p.173). Afin de déterminer l'importance des pôles comme puits de Hg, il faudrait confirmer notre observation et quantifier la disparition du Hg des couverts neigeux. À la fonte des neiges, le Hg retenu pourrait rejoindre l'océan Arctique où, comme dans le fleuve Saint-Laurent, la réduction du Hg(II) serait moins importante que l'oxydation du  $\text{Hg}^0_{(\text{aq})}$ , ce qui favoriserait la rétention du Hg aux pôles et son incorporation dans la chaîne trophique arctique. Effectivement, nous avons observé une photooxydation du  $\text{Hg}^0_{(\text{aq})}$  rapide et presque complète dans l'eau de surface de l'océan Arctique provenant du détroit de Barrow, Alaska (Figure A.5, p.176).

## 7. Perspectives d'avenir

Cette thèse se veut le début de deux champs d'étude dans le domaine de la chimie environnementale du Hg: i) l'étude de l'oxydation du  $\text{Hg}^0$  en eau de surface et en eau de fonte, et ii) l'étude des réactions d'oxydoréduction du Hg dans la neige. Nous proposons donc, ci-dessous, une série de pistes potentiellement intéressantes qui pourraient mener à une connaissance plus approfondie du cycle du Hg dans l'environnement.

- i) Il serait intéressant d'utiliser un isotope stable de  $\text{Hg}^0$  et un isotope stable de Hg(II), tous deux à des concentrations environnementales, pour suivre simultanément la réduction du Hg(II) et l'oxydation du  $\text{Hg}^0$  dans l'eau de surface et dans la neige. Cette approche expérimentale permettrait, entre autre, de déterminer l'effet des  $\text{Cl}^-$  sur la réduction du Hg(II) et l'oxydation du  $\text{Hg}^0$ .

- ii) Nous avons observé que les particules semblent jouer un rôle à la fois sur la réduction du Hg(II) (Figure 3.6, p.109) et sur l'oxydation du Hg<sup>0</sup> (Figure 3.5 (c), p.108) en eau de surface. En fait, certaines études ont suggéré que l'une et l'autre de ces réactions pourraient être hétérogènes (Nriagu, 1994; Gårdfeldt et al., 2001). Il serait donc intéressant de confirmer ces résultats et d'étudier le rôle potentiel des surfaces sur l'oxydoréduction du Hg. Par exemple, il est possible qu'il y ait adsorption du Hg<sup>0</sup> en présence de certains types de particules.
- iii) Vu la rapidité de la réaction et la possibilité de la réaction inverse, il serait intéressant de pousser l'étude cinétique de l'oxydation du Hg<sup>0</sup><sub>(aq)</sub> à l'aide d'équipements plus spécialisé tel la spectroscopie ESR (Electron Spin Resonance) qui peut déterminer qualitativement et quantitativement les radicaux importants. Cette méthode pourrait peut-être démontrer le rôle de certains oxydants photoproducts puisque nous avons observé que les oxydants avaient une courte durée de vie (moins de 60 sec; Figure 3.2 (a), p.105).
- iv) Afin d'émettre des hypothèses de mécanismes de la photoréduction du Hg(II) dans la neige, il serait intéressant de relier les cycles photochimiques du Hg dans la neige aux autres cycles de composés photoréactifs dans la neige, tels les NO<sub>x</sub> (NO<sub>2</sub> et NO) (Honrath et al., 1999; 2000), le 4-nitrophenol (Dubowski et Hoffman, 2000) et le CO (Hann et al., 2001).
- v) À ce jour, peu de valeurs de flux de Hg<sup>0</sup> mesuré au-dessus d'un couvert neigeux ont été rapportées dans la littérature. Il serait souhaitable de déterminer les paramètres régulant la volatilisation du Hg<sup>0</sup> hors des couverts neigeux (formation de croûte de glace, densité de la neige, équivalent en eau, ...) afin de déterminer lesquels des deux mécanismes suivants (i.e. oxydation ou volatilisation du Hg<sup>0</sup>) sont responsables du devenir du Hg dans les

couverts neigeux. Il serait aussi intéressant de comparer les flux de Hg dans les couverts neigeux sous faible et forte influence d'embruns marins, toujours dans le but de déterminer l'importance de l'oxydation du Hg<sup>0</sup> dans la neige.

## 8. Bibliographie

- Albert, M.R. et J.P. Hardy 1995. Ventilation experiments in a seasonal snow cover. In: Biogeochemistry of seasonnally-covered catchments. IAHS Publ. 228: 41-49.
- Alberts, J.J., J.E. Schindler, R.W. Miller, et D.E. Nutter 1974. Elemental mercury evolution mediated by humic acid. Science 184: 895-897.
- Amyot, M., G.A. Gill, et F.M.M. Morel 1997b. Production and loss of dissolved gaseous mercury in coastal seawater. Environ. Sci. Technol. 13: 3606-3611.
- Amyot, M., G. Mierle, D.R.S. Lean, et D.J. McQueen 1997a. Effect of solar radiation of the formation of dissolved gaseous mercury in temperate lakes. Geochim. Cosmochim. Acta 61: 975-987.
- Amyot, M., G. Mierle, D.R.S. Lean, et D.J. McQueen 1994. Sunlight-induced formation of dissolved gaseous mercury in lake waters. Environ. Sci. Technol. 28: 2366-2371.
- Appelquist, H., K.O. Jensen, et T. Sevel. 1978. Nature. 273: 657-659.
- Baevens, W., M.D.H. Leermakers, et P. Lansens 1991. Modelisation of the mercury fluxes at the air-sea interface. Water Air Soil Pollut. 56: 731-744.
- Baevens, W. et M. Leermakers 1998. Elemental mercury concentrations and formation rates in the Scheldt estuary and the North Sea. Marine Chem. 60: 257-266.
- Balogh, S.J., M.L. Meyer, N.C. Hansen, J.F. Moncrief, et S.C. Gupta 2000. Transport of mercury from a cultivated field during snowmelt. J. Environ. Qual. 29: 871-874.

- Ben-Bassat, D. et A.M. Mayer 1978. Light-induced Hg volatilization and O<sub>2</sub> evolution in *Chlorella* and the effect of DCMU and methylamine. *Physiol. Plant.* 42: 33-38.
- Benoit, J.M., W.F. Fitzgerald, et A.W.H. Damman 1998. The biogeochemistry of an ombrotrophic bog: evaluation of use as an archive of atmospheric mercury deposition. *Environ. Res.* 78: 118-133.
- Berg, T., S. Sekkeseter, E. Steinnes, A. Valdal, et G. Wibetoe 2001. Arctic springtime depletion of mercury as observed in the european arctic (AT-21). Book of abstract for the 6th International Conference on Mercury as a Global Pollutant. Minamata, Japan. Oct. 15-19, 2001.
- Boutron, C.F., G.M. Vandal, W.F. Fitzgerald, et C.P. Ferrari 1998. A forty year record of mercury in central Greenland snow. *Geophys. Res. Lett.* 25: 3315-3318.
- Cartledge, G.H. 1941. The Chain carriers in Eder's Reaction. *J. Am. Chem. Soc.* 63: 906-912.
- Clarke, T. 31<sup>st</sup> August 2001. Nature Science Update: Mercury falling into food chain. *Nature*.  
<http://www.nature.com/nsu/010906/010906-2.html>
- Colbeck, S., E. Akitaya, R. Armstrong, H. Gubler, J. Lafeuille, K. Lied, D. McClung, et E. Morris (eds) 1990. The international classification for seasonal snow on the ground: International Commission of Snow and Ice of the International Association of the Scientific Hydrology and the International Glaciological Society, 23 p.
- Costa, L. et P.S. Liss 2000. Photoreduction and evolution of mercury from seawater. *Sci. Total Environ.* 261: 125-135.
- Costa, M. Mercury photochemistry in natural waters. 1997. Ph.D. Thesis, University of East Anglia, UK.

- Costa, M. et P.S. Liss 1999. Photoreduction of mercury in seawater and its possible implications for Hg<sup>0</sup> air-sea fluxes. Mar. Chem. 68: 87-95.
- de Magalhães, M.E.A. et M. Tubino 1995. A possible path for mercury in biological systems: the oxidation of metallic mercury by molecular oxygen in aqueous solutions. Sci. Total Environ. 170: 229-239.
- Dubowski, Y. et R.M. Hoffman 2000. Photochemical transformations in ice: implications for the fate of chemical species. Geophys. Res. Letters 27: 3321-3324.
- Ebinghaus, R., C. Temme, H.H. Kock, A. Löwe, et W.H. Schroeder 2001. Depletion of atmospheric mercury concentrations in the Antarctic (AT-26). Book of abstract for the 6th International Conference on Mercury as a Global Pollutant. Minamata, Japan. Oct. 15-19, 2001.
- Ebinghaus, R., R. Tripathi, D. Wallschläger, et S.E. Lindberg 1999. Natural and anthropogenic mercury sources and their impact on the air-surface exchange of mercury on regional and global scales, p. 1-50. In [ed.], R. Ebinghaus, R.R. Turner, D. Lacerda, O. Vasiliev, et W. Salomons. Environmental Science: Mercury Contaminated Sites. Springer-Verlag, New York.
- Erickson, B. 1<sup>st</sup> March 2002. Science News: Polar sunrise provides clues to dynamic mercury cycling. Environ. Sci. Technol. [http://pubs.acs.org/subscribe/journals/esthag-w/2002/mar/science/be\\_mercury.html](http://pubs.acs.org/subscribe/journals/esthag-w/2002/mar/science/be_mercury.html)
- Expert Panel on Mercury Atmospheric Process. 1994. Mercury Atmospheric Processes: a synthesis report. Workshop Proc. EPRI/TR-104214.
- Ferrari, C.P., A. Dommergue, A. Veysseire, F. Planchon, et C. Boutron 2002. Mercury speciation in the French seasonal snow cover. Sci. Tot. Environ. 287: 61-69.

Fitzgerald, W.F. 1993. Global biogeochemical cycling of mercury, p. 320-323. In [eds.], R.J. Allan and J.O. Nriagu. Proc. 9<sup>th</sup> Intern. Conf. Heavy Metals in the Environment, Toronto, Sept. 1993.

Fitzgerald, W.F., D.R. Engstrom, R.P. Mason, et E.A. Nater 1998. The case for atmospheric mercury contamination in remote areas. Environ. Sci. Technol. 32: 1-7.

Fitzgerald, W.F. et R.P. Mason 1996. The global mercury cycle: oceanic and anthropogenic aspects, p. 85-105. In [eds.], W. Baeyens, R. Ebinghaus, and O. Vasiliev. Global and Regional Mercury Cycles: Sources, Fluxes and Mass Balances. Kluwer Ac. Pub.

Gårdfeldt, K., Feng, X. B., Sommar, J., et Lindqvist, O. 2001. Total gaseous mercury exchange between air and water at river and sea surfaces in Swedish coastal regions. Atmos. Environ. 35: 3027-3038.

Gustin, M.S., S. Lindberg, F. Marsik, A. Casimir, R. Ebinghaus, G. Edwards, C. Hubble-Fitzgerald, R. Kemp, H. Kock, T. Leonard, J. London, M. Majewski, C. Montecinos, J. Owens, M. Pilote, L. Poissant, P. Rasmussen, F. Schaedlich, D. Schneeberger, W. Schroeder, J. Sommar, R. Turner, A. Vette, D. Wallschlaeger, Z. Xiao, et H. Zhang 1999. Nevada STORMS project: Measurement of mercury emissions from naturally enriched surfaces. Journal of Geophysical Research 104: 21,831-21,844.

Haan, D., Y. Zuo, V. Gros, et C.A.M. Brenninkmeijer 2001. Photochemical production of carbon monoxide in snow. J. Atmos. Chem. 40: 217-230.

Heyvaert, A.C., J.E. Reuter, D.G. Slotton, et C.R. Goldman 2000. Paleolimnological reconstruction of historical atmospheric lead and mercury deposition at Lake Tahoe, California-Nevada. Environ. Sci. Technol. 34: 3588-3597.

- Honrath, R. E., Peterson, M. C., Dziobak, M. P., Dibb, J. E., Arsenault, M. A., et S.A. Green  
2000. Release of NO<sub>x</sub> from sunlight-irradiated midlatitude snow. *Geophys. Res. Lett.*  
27: 2237-2240.
- Honrath, R. E., Peterson, S., Guo, L., Dibb, J. E., Shepson, P. B., et B. Campbell 1999. Evidence  
of NO<sub>x</sub> production within or upon ice particles in the Greenland snowpack. *Geophys.*  
*Res. Lett.* 26: 695-698.
- Horváth, O. et A. Vogler 1993. Photoredox chemistry of chloromercurate(II) complexes in  
acetonitrile. *Inorg. Chem.* 32: 5485-5489.
- Iverfeldt, Å. et J. Persson 1985. The solvation thermodynamics of methylmercury (II) species  
derived from measurements of heat of solvation and the Henry's law constant. *Inorg.*  
*Chim. Acta* 103: 113-119.
- Jacobs, L.A., S.M. Klein, et E.A. Henry 1995. Mercury cycling in the water column of a  
seasonally anoxic urban lake (Onondaga Lake, NY). *Water Air Soil Pollut.* 80: 553-562.
- Jones, H.G., E. van Bochove, et N. Bertrand 1999. The transmission of soil gases through  
seasonal snowcover: an experiment to determine the diffusivity of N<sub>2</sub>O in snow in situ.  
*IAHS Publ.* 256: 237-244.
- Krabbenhoft, D.P., J.P. Hurley, M.L. Olson, et L.B. Cleckner 1998. Diel variability of mercury  
phase and species distributions in the Florida Everglades. *Biogeochem.* 40: 311-325.
- Lamborg, C.H., K.R. Rolphus, W.F. Fitzgerald, et G. Kim 1999. The atmospheric cycling and  
air-sea exchange of mercury species in the South and equatorial Atlantic Ocean. *Deep-*  
*Sea Res. II* 46: 957-977.
- Lindberg, S.E. 1996. Forests and the Global Biogeochemical Cycle of Mercury: The Importance  
of Understanding Air/Vegetation Exchange Processes, p. 359-380. *In* [eds.], W.

Baeyens, R. Ebinghaus, and O. Vasiliev Global and Regional Mercury Cycles: Sources, Fluxes and Mass Balances. Kluwer Academic Publisher.

Lindberg, S. E., Brooks, S., Lin, J., Scott, K., Meyers, T., Landis, M., Stevens, R., et A. Richter 2002. The dynamic oxidation of mercury in the Arctic troposphere: mercury speciation in air and accumulation in snow at Point Barrow Alaska. Environ. Sci. Technol. 36: 1245-1256.

Lindberg, S.E., T.P. Meyers, et J. Munthe 1996. Evasion of mercury vapor from the surface of a recently limed acid forest lake in Sweden. Water Air Soil. Pollut. 85: 2265-2270.

Lindberg, S.E., A.F. Vette, C. Miles, et F. Schaedlich 2000. Mercury speciation in natural waters: measurement of dissolved gaseous mercury with a field analyzer. Biogeochem. 48: 237-259.

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

Liss, P.S. et P.G. Slater 1974. Flux gases across the air-sea interface. Nature 247: 181-184.

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

Mason, R. P., et G.-R. Sheu 2001. The role of atmospheric chemistry and air-water exchange in the global mercury cycle (Plenary lectures, PL-IV). Book of abstract for the 6th International Conference on Mercury as a Global Pollutant. Minamata, Japan. Oct. 15-19, 2001.

Mason, R.P. et W.F. Fitzgerald 1993. The distribution and biogeochemical cycling of mercury in the equatorial Pacific Ocean. Deep-Sea Res. 40: 1897-1924.

- Mason, R.P., F.M.M. Morel, et H.F. Hemond 1995. The role of microorganisms in elemental mercury formation in natural waters. *Water Air Soil Pollut.* 80: 775-787.
- Mason, R.P., J. O'Donnell, et W.F. Fitzgerald 1994. Elemental mercury cycling within the mixed layer of the Equatorial Pacific Ocean, p. 83-97. *In* [eds.], C.J. Watras and J.W. Huckabee. *Mercury Pollution-Integration and Synthesis*. Lewis Publishers.
- Miller, W.L., D.W. King, J. Lin, et D.R. Kester 1995. Photochemical redox cycling of iron in coastal seawater. *Mar. Chem.* 50: 63-77.
- Mopper,K., et X. Zhou 1990. Hydroxyl radical photoproduction in the sea and its potential impact on marine processes. *Nature* 250: 661-664.
- Morel, F.M.M., A.M.L. Kraepiel, et M. Amyot 1998. The chemical cycle and bioaccumulation of mercury. *Annu. Rev. Ecol. Syst.* 29: 543-566.
- Nazaret, S., W.H. Jeffrey, E. Saouter, R. von Haven, et T. Barkay 1994. *merA* expression in aquatic environments measured by mRNA production and Hg(II) volatilization. *Appl. Environ. Microbiol.* 60: 4059-4065.
- Nriagu, J.O. 1994. Mechanistic steps in the photoreduction of mercury in natural waters. *Sci. Total Environ.* 154: 1-8.
- Oremland, R.S., C.W. Culbertson, et M.R. Winfrey 1991. Methylmercury decomposition in sediments and bacterial cultures: involvement of methanogens and sulphate reducers in oxidative demethylation. *Appl. Environ. Microbiol.* 57: 130-137.
- Osame, M. et Y. Takizawa 2001. A brief introduction to Minamata disease, p. 3-4. *In* [eds.], Y. Takizawa and M. Osame *Understanding of Minamata disease: methylmercury poisoning in Minamata and Niigata, Japan*. Japan Public Health Association.

- Pleijel, K. et J. Munthe 1995. Modelling the atmospheric mercury cycle - chemistry in fog droplets. *Atmos. Environ.* 29: 1441-1457.
- Poissant, L. 2002. Les échanges surface-atmosphère du mercure gazeux dans l'écosystème lac Ontario/fleuve Saint-Laurent. *Revue Sci. Eau* manuscript accepted.
- Poissant, L., M. Amyot, M. Pilote, et D. Lean 2000. Mercury-water-air exchange over the upper St-Lawrence River and the Lake Ontario. *Environ. Sci. Technol.* 34: 3069-3078.
- Poissant, L. et A. Casimir 1998. Water-air and soil-air exchange rate of total gaseous mercury measured at background sites. *Atmos. Environ.* 32: 883-893.
- Poissant, L. et M. Pilote 2001. Atmospheric mercury & ozone depletion events observed at low latitude along the Hudson Bay in northern Quebec (Kuujjuarapik: 55°N) (AT-23). Book of abstract for the 6th International Conference on Mercury as a Global Pollutant. Minamata, Japan. Oct. 15-19, 2001.
- Pomeroy, J. W. et D.M. Gray 1995. Snowcover: Accumulation, Relocation and Managment. NHRI Science Report No. 7, Environment Canada, Saskatoon, Saskatchewan, 134 p.
- Poulain, A. 2002. Réduction photochimique et photobiologique du Hg(II) dans un lac additionné de trois isotopes stables. Thèse de doctorat en préparation, Université du Québec, INRS-ETE.
- Rasmussen, P.E. 1994. Current methods of estimating atmospheric mercury fluxes in remote areas. *Environ. Sci. Technol.* 28: 2233-2241.
- Ronford-Haret, J.-C., R.V. Besasson, et E. Amouyal 1980. Assignment of transient species observed on laser flash photolysis of p-benzoquinone and methylated p-benzoquinones in aqueous solution. *J. Chem. Soc. , Faraday Trans. I* 76: 2432-2436.

- Schroeder, W.H., K.G. Anlauf, L.A. Barrie, J.Y. Lu, A. Steffen, D.R. Schneeberger, et T. Berg  
1998. Arctic springtime depletion of mercury. *Nature* 394: 331-332.
- Schroeder, W.H., et J. Munthe 1998. Atmospheric mercury – An overview. *Atmos. Env.* 32:  
809-822.
- Schroeder, W.H., J. Munthe, et O. Linqvist 1989. Cycling of mercury between water, air, and  
soil compartments of the environment. *Water Air Soil Pollut.* 48: 337-347.
- Schuster, P.F., D.P. Krabbenhoft, D.L. Naftz, L.D. Cecil, M.L. Olson, J.F. Dewild, D.D. Susong,  
J.R. Green, et M.L. Abbott 2002. Atmospheric mercury deposition during the last 270  
years: a glacial ice core record of natural and anthropogenic sources. *Environ. Sci.  
Technol.* 36: 2303-2310.
- Scott, D.T., D.M. McKnight, E.L. Blunt-Harris, S.E. Kolesar, et D.R. Lovley 1998. Quinone  
moieties act as electron acceptors in the reduction of humic substances by humics-  
reducing microorganisms. *Environ. Sci. Technol.* 32: 2984-2989.
- Scully, N.M. et D.R.S. Lean 1994. The attenuation of ultraviolet radiation in temperate lakes.  
*Arch. Hydrobiol. Belh.* 43: 135-144.
- Sellers, P., C.A. Kelly, J.W.M. Rudd, et A.R. MacHutchon 1996. Photodegradation of  
methylmercury in lakes. *Nature* 380: 694-697.
- Senesi, N. et C. Steelink 1989. Application of ESR spectroscopy to the study of humic  
substances and their interactions with organic xenobiotics and metal ions, p. 374-408. *In*  
[eds.], M.H.B. Hayes, P. MacCarthy, R.L. Malcolm, and R.S. Swift. *Humic Substances*  
II. Structure and Complexation, Wiley, New York.
- Shimizu, H. 1970. Air permeability of deposited snow. *Contrib. Inst. of Low Temp. Sci.* 22: 1-  
32.

- Siciliano, S.D., N. O'Driscoll, et D.R.S. Lean. Manuscript accepted for publication. Microbial reduction and oxidation of mercury in freshwater lakes. Environ. Sci. Technol.
- Sjøbakk, T. E. et E. Steinnes 2001. Time trends in mercury deposition as evident from analysis of peat cores (BC-11). Book of abstract for the 6th International Conference on Mercury as a Global Pollutant. Minamata, Japan. Oct. 15-19, 2001.
- Slemr, F. et E. Langer 1992. Increase in global atmospheric concentrations of mercury inferred from measurements over the Atlantic Ocean. Nature 355: 434-437.
- Steffen, A., W. Schroeder, J. Bottenheim, J. Narayan, et J.D. Fuentes 2002. Atmospheric mercury concentrations: measurements and profiles near snow and ice surfaces in the Canadian Arctic during Alert 2000. Atmos. Environ. 36: 2653-2661.
- Stumm, W. et J.J. Morgan 1996. Aquatic chemistry: chemical equilibria and rates in natural waters. New York, NY, John Wiley & Sons, Inc.
- Suda, I., M. Suda, et K. Hirayama 1993. Degradation of methyl and ethyl mercury by singlet oxygen generated from sea water exposed to sunlight or ultraviolet light. Arch. Toxicol. 67: 365-368.
- Sumner, A. et P.B. Shepson 1999. Snowpack production of formaldehyde and its impact on the Arctic troposphere. Nature 398: 230-233.
- Vandal, G.M., W.F. Fitzgerald, C.F. Boutron, et J.P. Candelone 1993. Variations in mercury deposition to Antarctica over the past 34 000 years. Nature 362: 621-623.
- Vandal, G.M., W.F. Fitzgerald, K.R. Rolphus, et C.H. Lamborg 1995. Modeling the elemental mercury in Pallette Lake, Wisconsin, USA. Water Air Soil Pollut. 80: 529-538.
- Varekamp, J.C. et P.R. Buseck 1986. Global mercury flux from volcanic and geothermal sources. Appl. Geochem. 1: 65-73.

- Watras, C.J., K.A. Morrison, et J. Host 1995. Effects of DOC and pH on the speciation and cycling of mercury in the surface waters of northern Wisconsin lakes. *Limnol. Oceanog.* 40: 556-565.
- Wren, C.D., D.L. Scheider, D.L. Wales, B.W. Muncaster, et I.M. Gray 1991. Relation between mercury concentration in walleye (*Stizostedion vitreum*) and northern pike (*Esox lucius*) in Ontario lakes and influence of environmental factors. *Can. J. Fish. Aquat. Sci.* 48: 132-139.
- Xiao, Z.F., J. Munthe, W.H. Schroeder, et O. Lindqvist 1991. Vertical fluxes of volatile mercury over forest soil and lake surfaces in Sweden. *Tellus* 43B: 267-279.
- Xiao, Z.F., J. Munthe, D. Stromberg, et O. Lindqvist 1994. Photochemical behavior of inorganic mercury compounds in aqueous solution, p. 581-592. In [eds] C.J. Watras et J.W. Huckabee. *Mercury pollution: Integration and Synthesis*, Lewis Publishers Inc, MI, USA.
- Xiao, Z.F., D. Strömberg, et O. Lindqvist 1995. Influence of humic substances on photolysis of divalent mercury in aqueous solution. *Water Air Soil Pollut.* 80: 789-798.
- Yamamoto, M. 1996. Stimulation of elemental mercury oxidation in the presence of chloride ion in aquatic environments. *Chemosphere* 32: 1217-1224.
- Zafiriou, O.C., N.V. Blough, E. Micinski, B. Dister, D. Kieber, et J. Moffet 1990. Molecular probe systems for reactive transients in natural waters. *Mar. Chem.* 30: 45-70.
- Zhang, H. et S.E. Lindberg 2001. Sunlight and iron(III)-induced photochemical production of dissolved gaseous mercury in freshwater. *Environ. Sci. Technol.* 35: 928-935.
- Zhou, X. et K. Mopper 1990. Determination of photochemically produced hydroxyl radicals in seawater and freshwater. *Mar. Chem.* 30: 71-88.



## Chapitre 2

### Photooxidation of Hg<sup>0</sup> in artificial and natural waters

Janick D. Lalonde<sup>†</sup>, Marc Amyot<sup>†</sup>, Anne M.L. Kraepiel<sup>‡</sup> and François M.M. Morel<sup>§</sup>

<sup>†</sup>INRS-Eau, Université du Québec, 2800 rue Einstein, CP 7500 Sainte-Foy (Québec), G1V 4C7  
Canada

<sup>‡</sup>École et Observatoire des Sciences de la Terre, Université Louis Pasteur, 1 rue Blessig, 67084  
Strasbourg, France

<sup>§</sup>Department of Geosciences, Guyot Hall, Princeton University, Princeton, NJ, USA 08544

Environ. Sci. Technol. 2001, 35, 1367-1372

## Résumé

L'oxydation du Hg<sup>0</sup><sub>(aq)</sub> pourrait être une réaction qui réduirait de façon importante la volatilisation du Hg<sup>0</sup> hors des systèmes aquatiques. Les objectifs de cet article étaient de déterminer les principaux paramètres qui contrôlent la photooxydation du Hg<sup>0</sup><sub>(aq)</sub> en solutions contrôlées et en eaux naturelles ainsi que de déterminer l'importance relative de cette réaction pour les écosystèmes aquatiques. Pour étudier la photooxydation du Hg<sup>0</sup>, nous avons suivi les concentrations en Hg<sup>0</sup> et Hg total dans l'eau artificielle et naturelle en fonction du temps d'incubation sous une lampe UV. Nous avons interprété une diminution des concentrations en Hg<sup>0</sup> comme son oxydation en s'assurant que la concentration en Hg total demeurait constante. Nous n'avons observé aucun changement dans la spéciation du Hg dans les échantillons contrôles au noir mais une diminution significative des concentrations en Hg<sup>0</sup> lorsque les solutions artificielles contenant des ions chlorure et des benzoquinones étaient irradiées sous une lampe UV. Nous avons aussi mesuré des taux significatifs de photooxydation du Hg<sup>0</sup> dans l'eau naturelle avec ajout de Hg<sup>0</sup><sub>(aq)</sub> suivant une cinétique de pseudo-premier ordre ( $k=0.6\text{ h}^{-1}$ ). Ces résultats suggèrent que les taux de photoréduction du Hg(II) précédemment rapportés dans la littérature pourraient être le résultat net de la photoréduction du Hg(II) moins la photooxydation du Hg<sup>0</sup>. D'après nos calculs de taux de photooxydation du Hg<sup>0</sup>, le puits majeur de Hg<sup>0</sup> dans la colonne d'eau durant les journées d'été semble être la photooxydation du Hg<sup>0</sup> plutôt que la volatilisation du Hg<sup>0</sup>.

## Abstract

The oxidation of volatile aqueous  $\text{Hg}^0$  in aquatic systems may be important in reducing fluxes of Hg out of aquatic systems. Here we report the results of laboratory and field experiments designed to identify the parameters that control the photooxidation of  $\text{Hg}_{(\text{aq})}^0$  and to assess the possible importance of this process in aquatic systems. The concentrations of elemental and total Hg were measured as a function of time in both artificial and natural waters irradiated with a UV lamp. No change in Hg speciation was observed in dark controls, while a significant decrease in  $\text{Hg}^0$  was observed in UV irradiated artificial solutions containing both chloride ions and benzoquinone. Significant photooxidation rates were also measured in natural samples spiked with  $\text{Hg}_{(\text{aq})}^0$ ; the photooxidation of  $\text{Hg}^0$  then follows pseudo first order kinetics ( $k=0.6 \text{ h}^{-1}$ ). These results indicate that the previously observed Hg(II) photoreduction rates in natural waters could represent a net balance between Hg(II) photoreduction and  $\text{Hg}^0$  photooxidation. As calculated from  $\text{Hg}^0$  photooxidation rates, the dominant  $\text{Hg}^0$  sink is likely to be photooxidation rather than volatilization from the water column during summer days.

## Introduction

Redox reactions of mercury are important in determining the fate of Hg in aquatic systems. The total mercury concentration in a water body is partly controlled by direct deposition from the atmosphere of the oxidized form, Hg(II), and by volatilization of the reduced form, Hg<sup>0</sup> (Amyot et al., 2000). The loss of Hg from the water column is therefore enhanced by *in situ* Hg(II) reduction and decreased by Hg<sup>0</sup> oxidation.

While reduction, particularly photoreduction, of Hg(II) in aquatic systems has been fairly well studied (Amyot et al., 1994; Xiao et al., 1994; Mason et al., 1995; Amyot et al., 1997a Krabbenhoft et al., 1998), oxidation has been largely ignored because Hg<sup>0</sup> is typically considered to be unreactive. Nevertheless, recent laboratory experiments have demonstrated that in oxygenated solutions containing sufficient chloride concentrations, liquid Hg<sup>0</sup> is effectively oxidized in the dark (de Magalhães et Tubino, 1995; Yamamoto, 1996). But it is not known if these results obtained with liquid drops of Hg<sup>0</sup> are relevant to natural waters containing low concentrations of dissolved Hg<sup>0</sup>, Hg<sup>0</sup><sub>(aq)</sub>. Furthermore, the reaction mechanisms are unclear.

In a field study in the coastal waters of the Gulf of Mexico, Amyot et al. (1997b) have observed that Hg<sup>0</sup><sub>(aq)</sub> can undergo (dark) oxidation at a significant rate. In experiments with river water, these authors showed that the oxidation rate of Hg<sup>0</sup><sub>(aq)</sub>, like that of liquid Hg<sup>0</sup>, is clearly enhanced in the presence of high Cl<sup>-</sup> concentrations and also appears to depend on the presence of unidentified particles or colloids that can be removed by filtration. These experiments were partly confounded, however, by the loss of mercury from solution, either by volatilization of Hg<sup>0</sup> to the headspace of the container and/or adsorption of Hg(II) on the container walls.

In experiments designed to study the photoreduction of Hg(II) in field samples, it is common to observe a plateau in Hg<sup>0</sup> concentrations after 1-4 hours (Amyot et al., 1994; Amyot et

al., 1997a), and sometimes even a decrease in  $[Hg^0_{(aq)}]$  after the initial increase (Amyot et al., 1997b). Similar complex kinetics have previously been observed in the photoreduction of Fe(II) in natural waters, and been shown to result from the accumulation of photoproduced oxidants (Miller et al., 1995). It thus seems possible, that, in addition to dark oxidation,  $Hg^0$  may be subject to photooxidation in natural waters.

Here we report the results of systematic laboratory and field experiments designed to determine the principal parameters that control the photooxidation of  $Hg^0_{(aq)}$  such as the concentrations of chloride and potential oxidants and to assess the possible importance of this process in aquatic systems.

## Experimental Section

### *Preparation of solutions*

Clean techniques were used during the experiments. The glassware was thoroughly cleaned by soaking in nitric (15% v/v; Baker instra-analyzed® reagent, J.T. Baker, Phillipsburg, USA) and hydrochloric acid (2% v/v; J.T. Baker, Phillipsburg, USA) for approximately 24h. Gloves (hypoclean® powder free latex gloves, Safeskin, San Diego, USA) were worn at all times.

To observe  $Hg^0$  photooxidation in the laboratory, we prepared synthetic solutions with ultra-pure water ( $>18\text{ M}\Omega\text{ cm}^{-1}$ ) buffered at pH 8 with a phosphate buffer ( $NaH_2PO_4$  and  $Na_2HPO_4$ , both analytical reagents, BDH Inc., Toronto, CAN) cleaned by passing it through an ion exchange resin column (Chelex-100 Na-form, type styrene lattice with iminodiacetic acid exchange groups; 75-150  $\mu m$ , BioRad Laboratories). The solutions were spiked with  $Hg^0_{(aq)}$ .

Solutions of  $Hg^0_{(aq)}$  were prepared by bubbling Milli-Q water with a  $N_2$  gas flow containing  $Hg^0$ .  $Hg^0$  was incorporated into the gas by letting it flow over a drop of liquid Hg

(99.9999% Hg, reagent ACS, Aldrich, Milwaukee, U.S.A.) placed at the bottom of a U-shaped glass tube. The concentrations of Hg<sup>0</sup><sub>(aq)</sub> obtained by this method were 90 ± 40 nM. This solution was then used to spike the water sample with Hg<sup>0</sup><sub>(aq)</sub>. Final Hg concentrations varied from 0.2 to 2.0 nM.

To test the importance of the concentrations of chloride and semiquinones on Hg<sup>0</sup> oxidation, we conducted experiments in presence and absence of KCl 0.5 M (reagent ACS, ACP, Montreal, CAN) and 0, 0.16 and 0.32 mM of *p*-benzoquinone (Acros, New Jersey, USA).

#### *Sampling sites, water collection and ancillary data collection*

Three sampling sites along the St. Lawrence River were chosen for their different salinity (Table 1; Figure. 1). The lowest salinity site was located at the marina of Cap Rouge at the end of a dock; a higher salinity site was situated at Baie Saint-Paul and the highest salinity site was in Baie des Escoumins. At these last two sites, water samples were collected from shore. Gouffre River, a tributary of Baie Saint-Paul, and Escoumins River, a tributary of Baie des Escoumins, were also sampled from shore.

Water samples were collected by filling 1 l FEP Teflon bottles (Nalgene, Rochester, USA) by hand at a depth of 0.5 m. Water samples were taken at high tides (to sample salty water) and before sunrise (to prevent the formation of organic radicals that could influence Hg<sup>0</sup> photooxidation before the start of the experiments). pH (Hanna Instrument Inc. model HI9024/HI9025, Woonsocket, USA) and dissolved oxygen (YSI Inc. model 50B, Yellow Springs, USA) were sampled on site. The pH (7.8 ± 0.1 in Baie Saint-Paul, 8.26 ± 0.01 in Cap Rouge, 7.94 in Baie des Escoumins and 7.0 ± 0.1 in both tributaries) and dissolved oxygen concentrations (9.4 ± 0.1 mg·l<sup>-1</sup> throughout sampling sites and dates) were measured on site.

Dissolved organic carbon was measured by filtering water on site (filter porosity of 0.45 µm, Acrodisc; Gelman Sciences, Ann Arbor, USA) and quantifying the total carbon content by high temperature combustion (Shimadzu TOC-5000). Ca, K and Na were measured by Flame AAS (Varian SpectrAA-20), and Cl<sup>-</sup> and SO<sub>4</sub><sup>2-</sup> by ion chromatography (Dionex AutoIon, system DX300).

#### *Incubation experiments*

Unspiked natural water samples were incubated in 1 l Teflon bottles under a UV lamp for 3 h (see below). In the course of the incubation, an aliquot was taken every 30 min and Hg<sup>0</sup> and total Hg concentrations were measured. In subsequent experiments the (photo)oxidation of Hg<sup>0</sup> was followed in natural water samples spiked with nM levels of Hg<sup>0</sup><sub>(aq)</sub>. The solution premixed in 1 l Teflon bottles, was transferred to unwrapped and foil-wrapped 64 ml Teflon tubes that were incubated flat on a dark sheet at 30 cm from the UV lamp for 3 h and analyzed every 15 minutes.

#### *UV incubation setup*

Both artificial saline solution and natural water samples were incubated immediately after the Hg<sup>0</sup><sub>(aq)</sub> spike at 17°C on a flat dark surface at 30 cm from a UV neon lamp (FS20T12- UV-B medical lamp, USA) in transparent Teflon tubes (60 ml, Savillex Co., Minnetonka, USA) and in Teflon tubes wrapped in aluminium foil (dark treatment). No headspace was present within the incubation tubes to prevent loss of Hg<sup>0</sup> by volatilization to the headspace. Hg<sup>0</sup> and total Hg concentrations were followed throughout the time of incubation. Hg analysis was performed within minutes of the end of the incubation period.

*Analysis of Hg*

Hg<sup>0</sup><sub>(aq)</sub> concentrations were analyzed by bubbling for 8 minutes a 60 ml solution in a glass bubbler using ultra high-purity nitrogen stripped of Hg<sup>0</sup> by passage over a gold filter, at a flow rate of 1 l min<sup>-1</sup>. The gas stream coming out of the bubbler was dried using a K<sub>2</sub>CO<sub>3</sub> column (J.T. Baker, Phillipsburg, USA). The Hg<sup>0</sup> transferred to the gas phase was collected on a gold wire trap (Brooks Rand Ltd, Seattle, U.S.A.). The trap was then placed in Argon gas stream and the Hg was desorbed by pyrolysis at a flow rate of 60 ml min<sup>-1</sup> using the double gold amalgamation technique (Amyot et al., 2000). The released Hg was quantified by gas-phase atomic fluorescence spectrometry (Tekran Hg analyzer, model 2500, Toronto, CAN). Total Hg concentrations were measured by reducing all of the Hg present in solution with NaBH<sub>4</sub> (0.5 ml of 1% NaBH<sub>4</sub> w/v + 0.5 ml of NaOH 4M; both from J.T. Baker, Phillipsburg, USA) prior to bubbling

For analysis of Hg<sup>0</sup><sub>(aq)</sub> in unspiked water samples, 500 ml of sample were purged in a Teflon bubbler for 15 min with ultra high-purity nitrogen stripped of Hg<sup>0</sup> by passage over a gold filter, at a flow rate of 1 l·min<sup>-1</sup>. Volatile mercury compounds were trapped on a gold wire trap (Brooks Rand Ltd, Seattle, U.S.A.), desorbed by pyrolysis at a flow rate of 60 ml min<sup>-1</sup>, and quantified by gas-phase atomic fluorescence spectrometry (single amalgamation technique; Amyot et al., 1994; Amyot et al., 1997a; Amyot et al., 2000). The gold trap was air-dried for 3 min before it was desorbed to prevent humidity from reaching the Hg analyser.

*Elimination of artifacts*

In some incubation experiments with natural water samples, we observed a decrease in total Hg concentrations with time (Figure 2). This decrease could result either from adsorption of Hg(II)

on the walls of the Teflon tube after Hg<sup>0</sup> oxidation or from Hg<sup>0</sup> volatilization through the walls of the tube. When 0.8 M HCl was added one hour before analysis, almost all the initial Hg concentration was recovered, showing that the bulk of the apparent decrease with time resulted not from volatilization of Hg<sup>0</sup> but rather from adsorption of Hg(II) (Figure 2). Furthermore, Hg<sup>0</sup> levels did not decrease in dark experiments with synthetic water (see Figure 3e). Also, the evolution of Hg<sup>0</sup> concentration in dark experiments conducted with filtered (0.45 µm) and unfiltered natural water was similar indicating that Hg<sup>0</sup> does not adsorb onto particles (data not shown). We thus considered the decrease in Hg<sup>0</sup> concentration to represent Hg<sup>0</sup> oxidation in our experiments.

### *Actinometry*

The light intensity through the Teflon tubes and the Teflon bottles used for incubation was calculated by the method of Hatchard and Parker (1956) modified by Murov and Dekker (1973). This technique uses the photoreduction of ferric iron by potassium ferrioxalate,



where the ferrous ion is determined via spectrophotometric determination of its phenanthroline complex at 510 nm. The total intensity measured by actinometry in the Teflon bottles (1 l) at 30 cm is similar to the total intensity recorded by the spectroradiometer (FieldSpec® Pro, Analytical Spectral Devices, Inc., USA) at 19 cm of the incubation lamp while the total intensity measured by actinometry in the Teflon tubes (64 ml) is half the intensity of the incubation lamp (Table 2). UV-B intensity measured at 19 cm under the incubation lamp with the spectroradiometer is close to the UV-B intensity emitted by a noon July sun at latitude 46°48'N (Table 2). UV-B intensities

measured by actinometry inside the Teflon bottles (1 l) and tubes (64 ml) were respectively approximately 85% and 55% of the UV-B intensity emitted by a noon July sun (Table 2).

## Results

### *Hg<sup>0</sup> photooxidation in artificial solutions*

No significant oxidation of Hg<sup>0</sup> was observed in buffered solutions of Hg<sup>0</sup><sub>(aq)</sub> irradiated with UV-B light in either the absence (Figure 3a) or the presence of chloride (0.5 M; Figure 3b). Addition of *p*-benzoquinone (32 nM), which is known to produce semiquinone radicals upon irradiation (Ronfard-Haret et al., 1980) had no effect in the absence of chloride (Figure 3c). When both chloride and benzoquinone were present, however, Hg<sup>0</sup><sub>(aq)</sub> was rapidly (on the order of minutes) and completely oxidized in the light (Figure 3d). No oxidation was observed in the dark control (Figure 3e).

At the nanomolar mercury concentrations utilized in these experiments, the dimeric Hg(I) species, Hg<sub>2</sub><sup>2+</sup>, can become an important part of the dissolved mercury pool and contribute to the oxidation of Hg<sup>0</sup>, either as a final product or as an intermediate in the oxidation reaction. We thus repeated the experiment with an approximately twenty times lower Hg<sup>0</sup><sub>(aq)</sub> concentration (130 pM) so that the formation of Hg<sub>2</sub><sup>2+</sup> should be negligible (Morel et al., 1998). The results were virtually identical to those obtained at high concentrations (Figure 3f).

In natural waters, it is expected that reactive radical species such as semiquinones are produced as a result of redox reactions of humic substances, particularly as a result of UV irradiation. We thus performed a Hg<sup>0</sup> photooxidation experiment similar to that of Figure 3d, but in which the benzoquinone was replaced by 15.4 nM of Aldrich fulvic acid. Surprisingly we observed little oxidation of Hg<sup>0</sup> in this experiment, (Figure 3g). This apparently constant Hg<sup>0</sup>

concentration could be the result of a simultaneous oxidation of  $\text{Hg}^0$  and increased reduction of  $\text{Hg}(\text{II})$  by fulvic acid as compared to benzoquinone.

### *$\text{Hg}^0$ photooxidation in natural waters*

During the first 1.5 h of irradiation with a UV lamp, unspiked natural samples of Baie Saint-Paul water showed an increase in  $\text{Hg}^0$  concentration (Figure 4). Such  $\text{Hg}(\text{II})$  photoreduction to  $\text{Hg}^0$  has been previously observed in several experiments (Amyot et al., 1994; Amyot et al., 1997a; Amyot et al., 2000). This increase in  $\text{Hg}^0$  was followed by a subsequent decrease, which could be indicative of  $\text{Hg}^0$  photooxidation.

To observe oxidation of  $\text{Hg}^0$  without the influence of  $\text{Hg}(\text{II})$  reduction, we spiked natural water samples with  $\text{Hg}^0_{(\text{aq})}$  to increase its concentration to the nM range. With the addition of  $\text{Hg}^0_{(\text{aq})}$  we observed photooxidation of  $\text{Hg}^0$  in surface water samples at all the sampling sites. The rate of oxidation of  $\text{Hg}^0$  in water from Baie Saint-Paul kept in the dark is significant (regression result:  $p=0.005$ ,  $r^2=0.86$ ,  $n=6$ ), but about ten times slower than in the light ( $k = 0.06 \text{ h}^{-1}$  vs  $k = 0.58 \text{ h}^{-1}$ ), assuming first-order kinetics (Figure 5a).

The linearity of the logarithmic plot in Figure 5a, implies that  $\text{Hg}^0$  photooxidation probably follows pseudo first-order kinetics (when chloride concentration and UV radiation are kept constant). We verified that this is the case by performing the same experiment with different initial concentrations of  $\text{Hg}^0_{(\text{aq})}$  (Figure 5b). All the logarithmically transformed data indeed follow approximately the same straight line. Further, the coefficient of variation of reaction rates were smallest when first-order rather than zero or second-order kinetics were assumed (10% as compared to 66 and 92% respectively).

To establish that the chloride concentration plays a critical role in the photooxidation of Hg<sup>0</sup><sub>(aq)</sub> in field samples, as it does in laboratory samples, we examined the photooxidation of Hg<sup>0</sup><sub>(aq)</sub> in spiked samples of Cap Rouge water, with and without addition of 0.5 M KCl (Figure 6). The results show a doubling in the rate of Hg<sup>0</sup><sub>(aq)</sub> photooxidation resulting from the chloride addition, although the photooxidation rate of the sample without added chloride is already quite high ( $k = 0.26 \text{ h}^{-1}$ ).

A tabulation of the photooxidation data from all our field experiments (Table 1) show a clear difference between the rate constants measured in freshwater samples (0.23 - 0.26 h<sup>-1</sup>) and those in marine samples (0.54 - 0.87 h<sup>-1</sup>). Nonetheless the range in photooxidation rate constants of the marine samples is relatively large.

## Discussion

We observed remarkably rapid oxidation of dissolved elemental mercury, Hg<sup>0</sup><sub>(aq)</sub>, both in the laboratory and in field samples upon irradiation under appropriate conditions. This observation should lead us to re-evaluate the results of Hg(II) photoreduction experiments in which Hg<sup>0</sup> reoxidation has usually been assumed to be negligible (Amyot et al., 1994; Xiao et al., 1994; Mason et al., 1995; Amyot et al., 1997a Krabbenhoft et al., 1998). The steady state of Hg<sup>0</sup><sub>(aq)</sub> concentration typically observed in freshwater samples after a few hours of incubation could possibly represent in part a balance of Hg(II) photoreduction and Hg<sup>0</sup> photooxidation. In seawater samples, Hg<sup>0</sup><sub>(aq)</sub> concentrations often decrease after 1-4 hours of irradiation (e.g., Figure 4). We hypothesize that this may result from the accumulation of photo-produced radicals (see below).

Our laboratory experiments demonstrate that oxidation of  $\text{Hg}^0_{(\text{aq})}$  requires the simultaneous presence of chloride, of a photoreactive compound (benzoquinone) and of light. There is thus little doubt that this oxidation is the result of an indirect photochemical process, in which an electron acceptor produced by the chromophore is somehow able to promote effective oxidation of  $\text{Hg}^0_{(\text{aq})}$  in the presence of chloride. In our model laboratory system, we know that semiquinone radicals are produced from benzoquinone in the light. But the standard potentials of semiquinones, 0.70 V vs NHE at pH = 7 (calculated from Rich and Bendall, 1980) is not high enough to oxidize  $\text{Hg}^0_{(\text{aq})}$  to the very unstable  $\text{Hg}^+$  in water, since the redox potential of the  $\text{Hg(I)}/\text{Hg}^0$  couple is ca 1.3 V vs NHE at pH = 7 (calculated from Cartledge, 1941). We thus hypothesize that the role of the chloride ion may be to stabilize  $\text{Hg}^+$  in solution and decrease the  $\text{Hg(I)}/\text{Hg}^0$  potential by several hundred millivolts to allow the transfer of an electron to the semiquinone. Oxidation of the hypothesized  $\text{Hg(I)-Cl}^-$  complex by oxygen might then be rapid. Detailed laboratory experiments will be necessary to test this hypothetical mechanism of indirect photooxidation of  $\text{Hg}^0_{(\text{aq})}$ . Further experiments would be needed to test if this hypothetical mechanism is the important one in the observed  $\text{Hg}^0$  photooxidation in natural waters.

In the experiments done with natural waters, it is notable that, unlike what is observed in the laboratory, a significant rate of  $\text{Hg}^0_{(\text{aq})}$  photooxidation is observed even in the absence of added chloride. If our hypothesis concerning the role of chloride as a complexing ligand for  $\text{Hg}^+$  is correct, then either enough chloride is present in the freshwater samples, or some other inorganic or organic ligand is an effective complexing agent for  $\text{Hg(II)}$ . Another explanation is that different mechanisms occur in natural and artificial water. At concentration of chloride ions of ca 0.5 mM, we know that  $\text{Hg(II)}$  is complexed by chloride ions principally in the form of  $\text{HgCl}_2$  (Morel et al., 1993). The similarity of the rates observed in the various freshwater

samples (Table 1), when only the irradiation rate was maintained constant, implies that neither the concentration of chromophore (to yield the reactive oxidant) nor that of the hypothesized Hg(I) ligand were limiting.

UV-B radiation in the incubated Teflon tubes represented approximately 55% of the net solar radiation at the surface of the water column at midday in July at latitude 46°48'N (Table 2). We estimated the extinction coefficient ( $\eta$ ) of UV-B for the St. Lawrence River to be  $5.73 \text{ m}^{-1}$  using the model equation of Scully and Lean (1994) ( $\eta_{\text{UV-B}} = 0.415 \times [\text{DOC}(\text{mg l}^{-1})]^{1.86}$ ) and the average DOC concentration measured in the St. Lawrence ( $4.1 \text{ mg l}^{-1}$ ; Table 1). The calculated depth at which such a water column receives at least 55% of incident UV-B radiation is ca 0.12 m. In the following, we use the first order rate constants we measured in bottles, with the idea that they are applicable to the field at the depth of 0.12 m at noon in July.

Our field data are few and preliminary, but, with all the appropriate caveats, they can serve to provide a first evaluation of the possible importance of Hg<sup>0</sup><sub>(aq)</sub> photooxidation in the cycling of Hg in surface waters. The relative importance of photooxidation and volatilization processes in controlling Hg<sup>0</sup><sub>(aq)</sub> concentrations in surface waters can be assessed by comparing their rates. Considering, for example, a typical “piston velocity” of  $1 \text{ m h}^{-1}$  and a Hg<sup>0</sup><sub>(aq)</sub> concentration of 0.2 pM, (the atmospheric concentration is negligible), we calculate a volatilization flux out of the water column of  $7 \text{ pmol m}^{-2} \text{ h}^{-1}$ . By comparison, the loss of Hg<sup>0</sup> by photooxidation (first-order  $k = 0.25 \text{ h}^{-1}$  for freshwater and  $0.67 \text{ h}^{-1}$  for seawater) would be ca 10 pmol  $\text{m}^{-2} \text{ h}^{-1}$  for a 0.12 m deep water column in freshwater and about  $20 \text{ pmol m}^{-2} \text{ h}^{-1}$  in seawater. Therefore, even in shallow coastal seawaters such as those of the St. Lawrence River, photooxidation of Hg<sup>0</sup> is likely to be dominant during the summer days as compared to the

volatilization of  $\text{Hg}^0$  from the water column, except in periods of high winds (when the piston velocity may increase up to  $10 \text{ m h}^{-1}$ ; Poissant et al., 2000).

The other major process determining the ambient concentration of  $\text{Hg}^0_{(\text{aq})}$  in natural waters is the (photo)reduction of  $\text{Hg}(\text{II})$  to form  $\text{Hg}^0$ . Amyot et al. (2000) observed an initial first order rate constant for  $\text{Hg}(\text{II})$  photoreduction in the freshwater section of the St. Lawrence River to be between 1 and  $2 \text{ h}^{-1}$ . The reaction rates of Amyot et al. (2000) were obtained by irradiating the water samples spiked with  $\text{Hg}(\text{II})$  with ten times the UV-B intensity as compared to our experimental method. Once normalized for the photon flux, we find that the light induced redox processes,  $\text{Hg}(\text{II})$  reduction and  $\text{Hg}^0$  oxidation, could occur at roughly similar rates in natural waters provided that the reaction rates observed in water samples incubated under a UV lamp would be equivalent to those incubated under the sunlight. Action spectra of  $\text{Hg}(\text{II})$  (photo)reduction and  $\text{Hg}^0$  (photo)oxidation would be needed to confirm this hypothesis.

Additional field and laboratory work will be necessary to establish the mechanisms and rates of photoredox reactions of mercury in surface waters. Nonetheless, it is now clear that the photooxidation of  $\text{Hg}^0$  should be taken account, both in calculating mercury budgets in aquatic systems and in sampling protocols which must consider the highly dynamic nature of the  $\text{Hg}^0_{(\text{aq})}$  pool and the diel variations in sunlight.

## Acknowledgments

We thank Marie-Renée Doyon and Jord Orvoine for their help both in the field and in the laboratory. We also thank A. Tessier and J.-C. Auclair (INRS-Eau, Ste-Foy, QC), É. Pelletier (ISMER, Rimouski, QC), C. Gobeil (IML, Mont-Joli, QC), and H.G. Jones (INRS-Eau, Ste-Foy, QC) for helpful comments on earlier versions of the manuscript. This research was supported by

grants from EPA, NSERC, FCI, and FCAR to M.A., by a grant from EPA to F.M.M.M. and by scholarships from NSERC Industrial (sponsored by P.C.I. Chemicals Canada Inc.) and NSERC to J.D.L.

## Literature Cited

- Amyot, M., G.A. Gill, and F.M.M. Morel 1997b. Production and loss of dissolved gaseous mercury in coastal seawater. *Environ. Sci. Technol.* 13: 3606-3611.
- Amyot, M., D.R.S. Lean, L. Poissant, and M.-R. Doyon 2000. Distribution and transformation of elemental mercury in the St. Lawrence River and Lake Ontario. *Can. J. Fish. Aquat. Sci.* 57: 155-163.
- Amyot, M., G. Mierle, D.R.S. Lean, and D.J. McQueen 1994. Sunlight-induced formation of dissolved gaseous mercury in lake waters. *Environ. Sci. Technol.* 28: 2366-2371.
- Amyot, M., G. Meirle, D.R.S. Lean, and D.J. McQueen 1997a. Effect of solar radiation on the formation of dissolved gaseous mercury in temperate lakes. *Geochim. Cosmochim. Acta* 61: 975-987.
- Cartledge, G.H. 1941. The Chain carriers in Eder's Reaction. *J. Am. Chem. Soc.* 63: 906-912.
- de Magalhães, M.E.A. and M. Tubino 1995. A possible path for mercury in biological systems: the oxidation of metallic mercury by molecular oxygen in aqueous solutions. *Sci. Total Environ.* 170: 229-239.
- Hatchard, C.G. and C.A. Parker 1956. A new sensitive chemical actinometer. II. Potassiumferrioxalate as a standard actinometer. *Proc. R. Soc. A235:* 518.
- Krabbenhoft, D.P., J.P. Hurley, M.L. Olson, and L.B. Cleckner 1998. Diel variability of mercury phase and species distributions in the Florida Everglades. *Biogeochem.* 40: 311-325.

- Mason, R.P., F.M.M. Morel, and H.F. Hemond 1995. The role of microorganisms in elemental mercury formation in natural waters. *Water Air Soil Pollut.* 80: 775-787.
- Miller, W.L., D.W. King, J. Lin, and D.R. Kester 1995. Photochemical redox cycling of iron in coastal sea water. *Marine Chem.* 50: 63-77.
- Morel, F. M. M. and Hering, J. G. *Principles and Applications of Aquatic Chemistry.* 1993. New York, NY.
- Morel, F.M.M., A.M.L. Kraepiel, and M. Amyot 1998. The chemical cycle and bioaccumulation of mercury. *Annu. Rev. Ecol. Syst.* 29: 543-566.
- Murov, S.L. and M. Dekker. *Handbook of Photochemistry*, New York; 1973, p. 119-123.
- Rich, P.R. and D.S. Bendall 1980. The kinetics and thermodynamics of the reduction of cytochrome c by substituted p-benzoquinols in solution. *Biochim. Biophys. Acta* 592: 506-518.
- Ronfard-Haret, J.-C., R.V. Besasson, and E. Amouyal 1980. Assignment of transient species observed on laser flash photolysis of p-benzoquinone and methylated p-benzoquinones in aqueous solution. *J. Chem. Soc. , Faraday Trans. I* 76: 2432-2436.
- Scully, N.M. and D.R.S. Lean 1994. The attenuation of ultraviolet radiation in temperate lakes. *Arch. Hydrobiol. Belh.* 43: 135-144.
- Xiao, Z.F., J. Munthe, D. Stromberg, et O. Lindqvist 1994. Photochemical behavior of inorganic mercury compounds in aqueous solution, p. 581-592. *In [eds] C.J. Watras et J.W. Huckabee. Mercury pollution: Integration and Synthesis*, Lewis Publishers Inc, MI, USA.
- Yamamoto, M. 1996. Stimulation of elemental mercury oxidation in the presence of chloride ion in aquatic environments. *Chemosphere* 32: 1217-1224.

Table 1. First order rate of Hg<sup>0</sup> photooxidation (and pertinent Cl<sup>-</sup> and dissolved organic carbon (DOC) concentrations) measured in irradiated surface water samples of the St. Lawrence River and tributaries spiked with various concentrations of Hg<sup>0</sup>(aq).

Date (d/m/y)	Location	[Hg <sup>0</sup> ] <sup>a</sup> (nM)	k <sup>b</sup> (h <sup>-1</sup> )	[Cl <sup>-</sup> ] (M) (n=2)	[DOC] (mgC·L <sup>-1</sup> ) (n=2)
<b>Freshwater</b>					
01/09/99	Cap Rouge	0.73	0.23	4.8 - 5.3 x 10 <sup>-4</sup>	4.0 - 4.3
08/08/99	Escoumins River	0.80	0.26	5.1 - 5.2 x 10 <sup>-4</sup>	3.5
22/07/99	Gouffre River	0.85	0.26	4.7 - 5.0 x 10 <sup>-4</sup>	4.0 - 3.8
		x ± s.d.	0.25 ± 0.02		
<b>Saline water</b>					
26/07/99	Baie Saint-Paul	0.74	0.64	0.23 - 0.24	3.4 - 4.3
10/08/99		0.30	0.72	0.25 - 0.26	5.9 - 3.7
10/08/99		1.30	0.86	0.25 - 0.26	5.9 - 3.7
10/08/99		2.00	0.73	0.25 - 0.26	5.9 - 3.7
17/08/99		0.77	0.54	0.18	4.2 - 4.9
25/08/99		1.00	0.69	0.26	3.5 - 3.8
01/08/99	Baie Escoumins	0.63	0.58	0.34 - 0.37	4.0 - 3.7
		x ± s.d.	0.67 ± 0.10		
<b>Freshwater + KCl (0.5 M)</b>					
22/07/99	Gouffre River	0.75	0.56	0.5	4.0 - 3.8

<sup>a</sup>The Hg<sup>0</sup> concentrations represent the initial Hg<sup>0</sup> spike to the water sample.

<sup>b</sup>The initial rate was calculated using data obtained during the first hour of the experiments.

Table 2. PAR, UV-A and UV-B measurements taken under the noon sun in July at latitude 46°48'N and the UV lamp (FS20T12 UV-B) used in the incubator. Measurements in the incubator were recorded at 30 cm of the UV lamp with a spectroradiometer (Optronics model 754) and with an actinometer in two different Teflon containers irradiated with the UV lamp.

	PAR ( $\mu\text{Em}^{-2}\text{s}^{-1}$ )	UV-A ( $\mu\text{Em}^{-2}\text{s}^{-1}$ )	UV-B ( $\mu\text{Em}^{-2}\text{s}^{-1}$ )	Total ( $\mu\text{Em}^{-2}\text{s}^{-1}$ )
Sun	1769	150	7.61	1927
UV lamp	0.43	3.71	7.36	11.50
Teflon bottles (1L)	0.39	3.34	6.64	10.37
Teflon tubes (64ml)	0.25	2.16	4.29	6.71

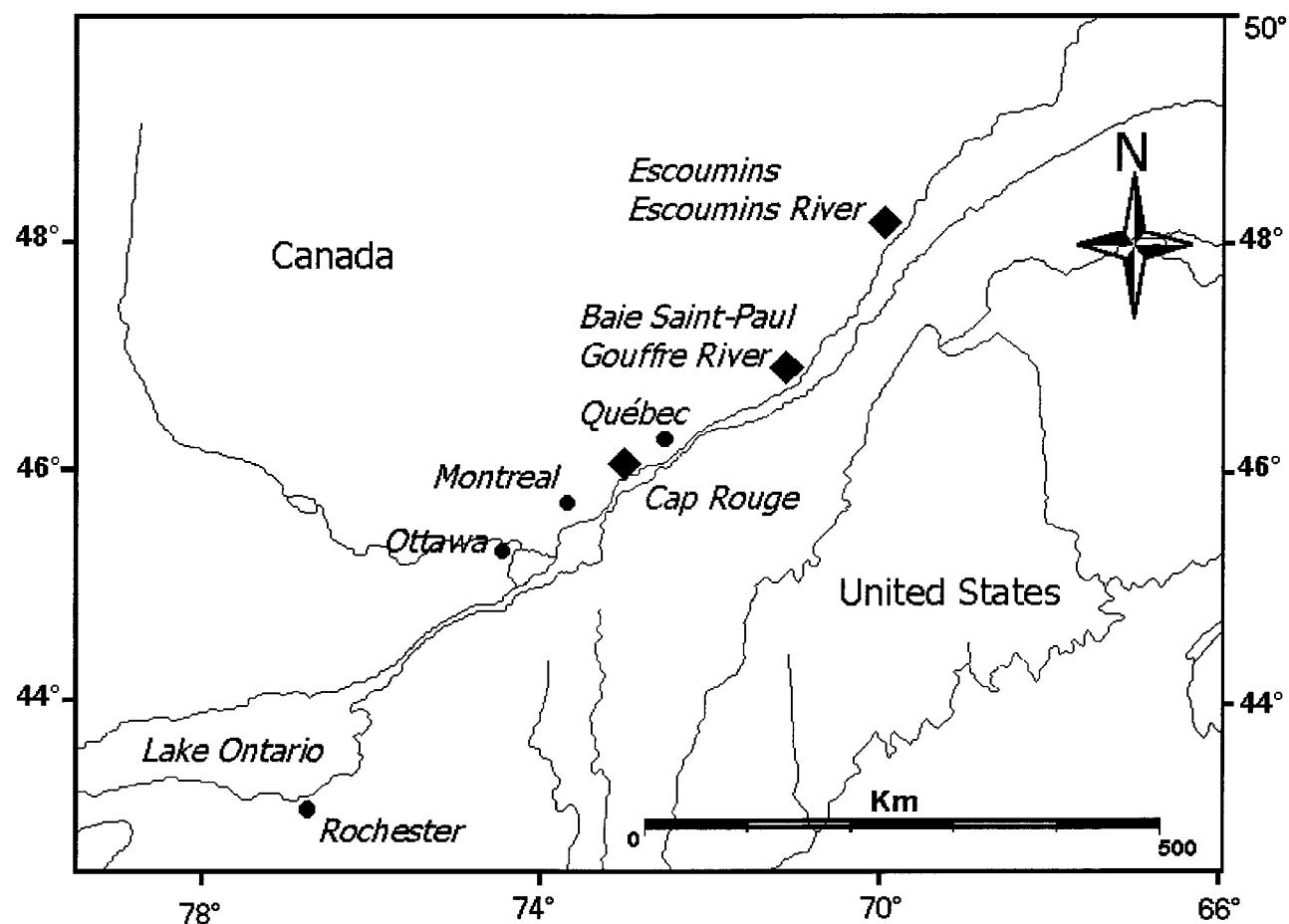


Figure 1. Sampling sites along the St. Lawrence River.

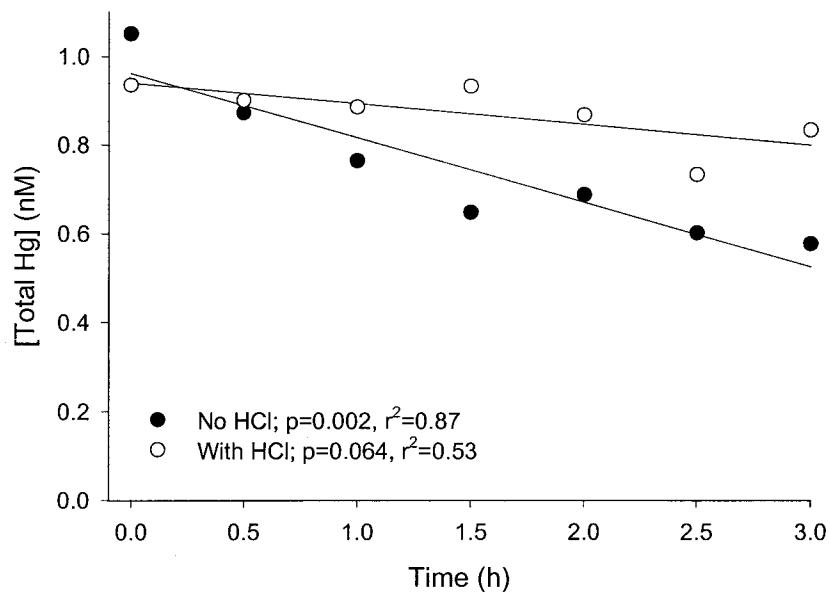


Figure 2. Total Hg concentrations in surface saline waters from Baie Saint-Paul *versus* time of incubation under a UV lamp in clear Teflon tubes. Closed circles: no acid added and open circles: HCl (0.8M) was added 1 h before analysis.

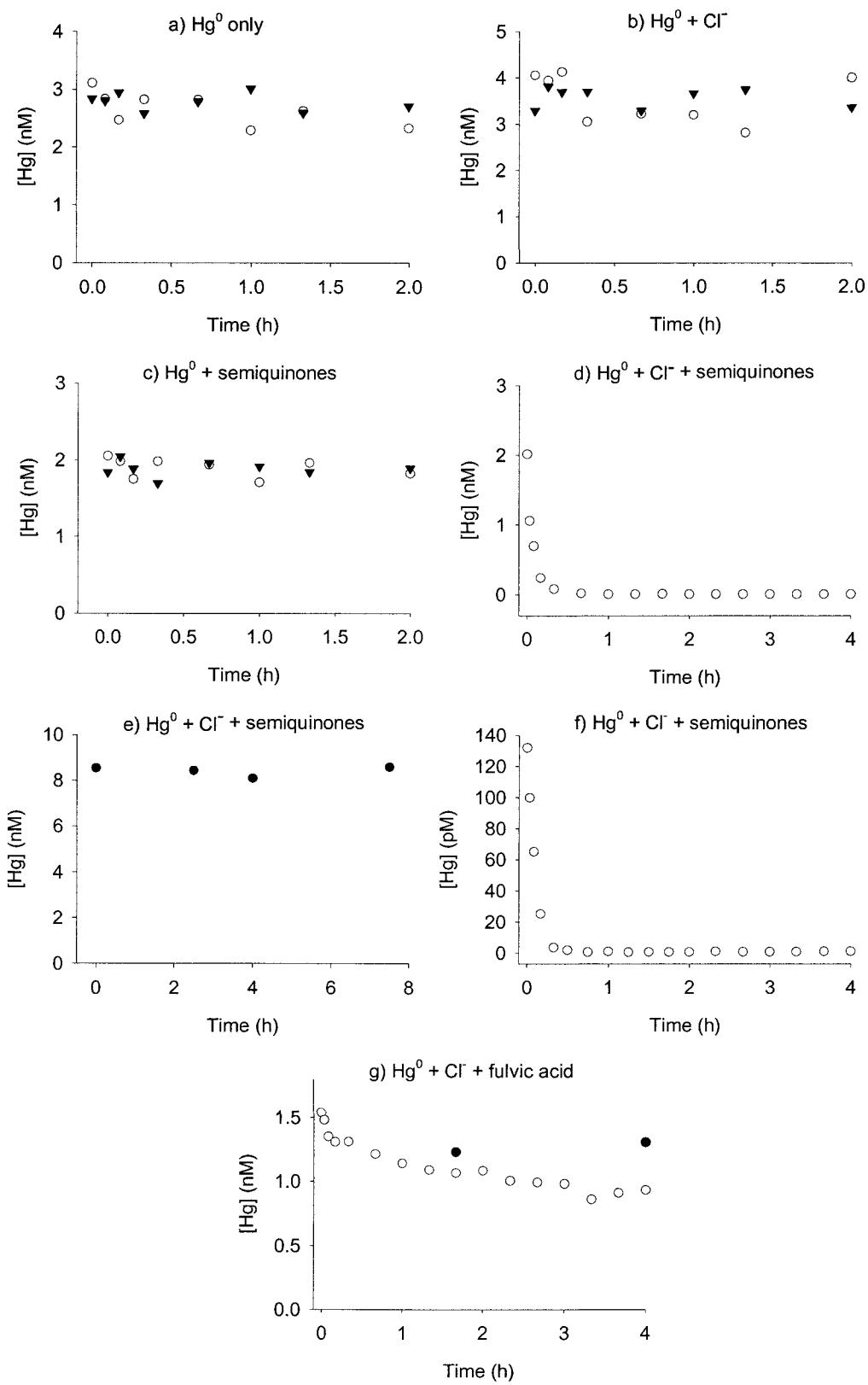


Figure 3. Oxidation of  $\text{Hg}^0$  in artificial solutions of a)  $\text{Hg}_{(\text{aq})}^0$  only, b)  $\text{Hg}_{(\text{aq})}^0$  and chloride ions (0.5M), c)  $\text{Hg}_{(\text{aq})}^0$  and semiquinones ( $\sim$ 16 nM), d)  $\text{Hg}_{(\text{aq})}^0$ , chloride ions (0.5 M) and semiquinones ( $\sim$ 16 nM), e)  $\text{Hg}_{(\text{aq})}^0$  and chloride ions (0.5M) and semiquinones ( $\sim$ 16 nM) (dark controls), f) lower concentrations of  $\text{Hg}_{(\text{aq})}^0$  chloride ions (0.5 M) and semiquinones ( $\sim$ 16 nM), and g)  $\text{Hg}_{(\text{aq})}^0$  chloride ions (0.5 M) and fulvic acid ( $\sim$ 16 nM). All solutions were buffered at pH8 with a clean phosphate buffer. The open symbols represent water samples irradiated with a UV lamp, closed circles represent  $\text{Hg}^0$  concentrations during dark experiments. Circles and triangles represents  $\text{Hg}^0$  and total Hg concentrations respectively.

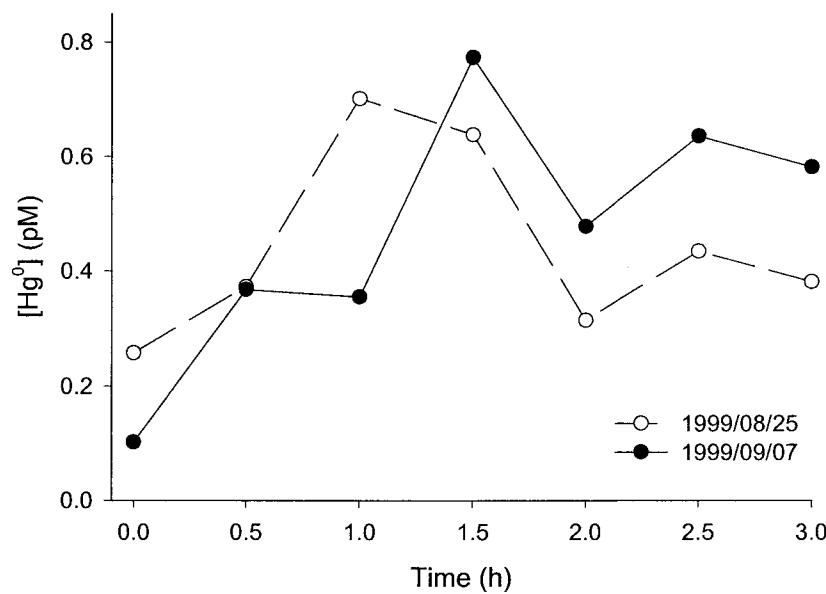


Figure 4. Evolution of Hg<sup>0</sup> concentrations in unspiked surface saline water from Baie Saint-Paul during two incubation experiments under a UV lamp.

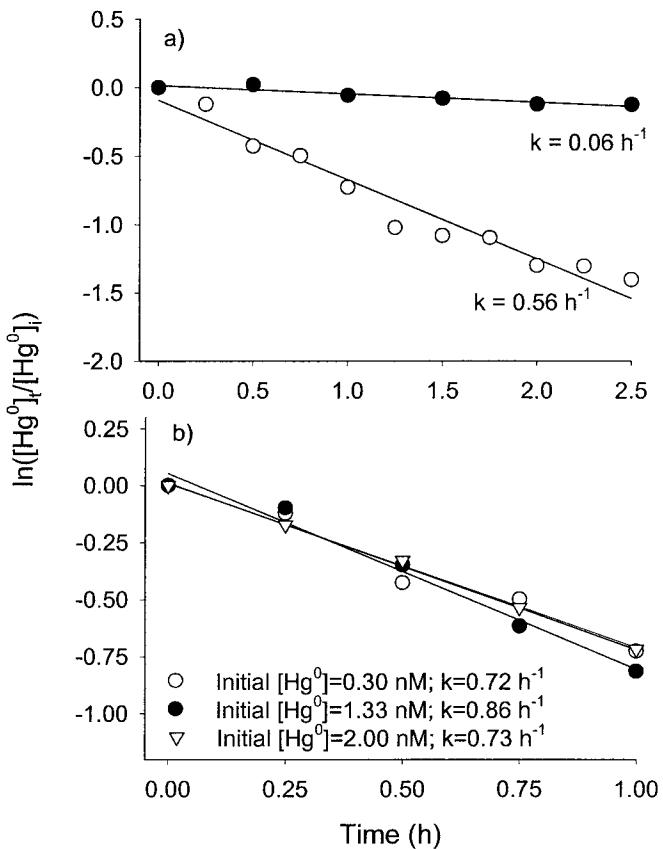


Figure 5. Kinetics of the oxidation of Hg<sup>0</sup> in saline surface waters of Baie Saint-Paul spiked with Hg<sup>0</sup><sub>(aq)</sub>; a) Hg<sup>0</sup> photooxidation (open circles, initial [Hg<sup>0</sup>]=0.33 nM) and dark oxidation (closed circles, initial [Hg<sup>0</sup>]=0.21 nM); b) Hg<sup>0</sup> photooxidation rates in samples of varying intial Hg<sup>0</sup><sub>(aq)</sub> spike assuming a first-order kinetics. The Hg<sup>0</sup> photooxidation rates were obtained from irradiation of water samples by a UV lamp.

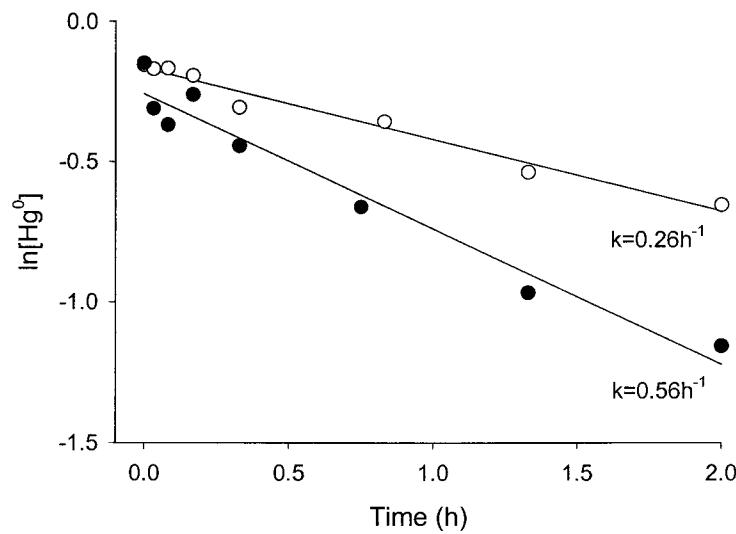


Figure 6. Reaction rates in surface freshwater from Cap Rouge spiked with Hg<sup>0</sup><sub>(aq)</sub> with and without KCl (0.5 M).

## Chapitre 3

Photo-induced oxidation of  $\text{Hg}^0_{(\text{aq})}$  in the waters from the St. Lawrence estuary

Janick D. Lalonde<sup>†</sup>, Marc Amyot<sup>†,\*</sup>, Jord Orvoine<sup>†</sup>, François M.M. Morel<sup>§</sup>, and  
Jean-Christian Auclair<sup>†</sup>

<sup>†</sup>INRS-Eau, Université du Québec, 2800 rue Einstein, CP 7500 Sainte-Foy (Québec), G1V 4C7  
Canada

<sup>§</sup>Department of Geosciences, Guyot Hall, Princeton University, Princeton, NJ, USA 08544

Manuscript to be submitted to: Limnology and Oceanography / Biogeochemistry / Science of the  
Total Environment

## Résumé

L'oxydation du Hg<sup>0</sup><sub>(aq)</sub> pourrait être une réaction qui réduirait de façon importante la volatilisation du Hg<sup>0</sup> hors des systèmes aquatiques. Nous rapportons dans cet article un premier spectre d'action polychromatique de la photooxydation du Hg<sup>0</sup><sub>(aq)</sub> dans l'eau naturelle incubée sous le soleil et enveloppée de filtres solaires spécifiques pour certaines bandes de longueurs d'ondes. Nous rapportons aussi les résultats d'une étude des oxydants potentiels du Hg<sup>0</sup><sub>(aq)</sub> ainsi qu'une étude de l'importance relative des procédés biologiques dans l'oxydation du Hg<sup>0</sup> en milieu naturel. La photooxydation du Hg<sup>0</sup> semble surtout médiée par les UV puisque: (i) nous n'avons pas observé d'oxydation au noir, (ii) le visible induisait une oxydation statistiquement significative mais faible ( $k=0.09\text{ h}^{-1}$ ); (iii) le visible + UV-A ainsi que le visible + UV-A + UV-B induisaient une photooxydation importante du Hg<sup>0</sup> ( $k=0.59\text{ h}^{-1}$  and  $0.67\text{ h}^{-1}$  respectivement). Du plus, doublé l'irradiation UV n'accélérerait pas le taux d'oxydation du Hg<sup>0</sup> suggérant qu'il s'agisse d'une réaction photochimique indirectement induite, possiblement par la photoproduction d'oxydant(s). Des résultats de laboratoire préliminaires indiquent que la photooxydation du Hg<sup>0</sup><sub>(aq)</sub> semble être une réaction surtout abiotique qui pourrait faire intervenir les radicaux hydroxyles.

## Abstract

The oxidation of volatile aqueous  $\text{Hg}^0$  in aquatic systems may be important in decreasing the fluxes of Hg out of the water column. We report here a first polychromatic action spectrum of  $\text{Hg}^0$  photooxidation done under natural sunlight using cut-off filters with water sampled in the estuary section of the St. Lawrence River. We also report studies of potential oxidants using specific radical scavengers and of the potential importance of biologically driven oxidation of  $\text{Hg}^0$  in natural waters.  $\text{Hg}^0$  photooxidation was estimated to be mostly mediated by UV rays since: (i) 'dark' oxidation was not found to be statistically significant; (ii) visible light induced a significant but slight photooxidation ( $k=0.09 \text{ h}^{-1}$ ); (iii) visible + UV-A and visible + UV-A + UV-B induced a more important photooxidation of  $\text{Hg}^0$  ( $k=0.59 \text{ h}^{-1}$  and  $0.67 \text{ h}^{-1}$  respectively). Doubling UV irradiation with UV lamps during laboratory incubations did not increase the reaction rate of  $\text{Hg}^0$  photooxidation in natural water samples suggesting that the reaction is indirectly induced, possibly by the photo-production of oxidant(s). Preliminary laboratory studies suggest that photooxidation of  $\text{Hg}^0$  seems to be mostly abiotic and could involve hydroxyl radicals.

## Introduction

Hg(II) reduction in natural waters produces volatile Hg<sup>0</sup>, which favors a water-to-air Hg transfer reducing the Hg load in a particular water body. The opposite reaction, Hg<sup>0</sup> oxidation, decreases the volatile Hg<sup>0</sup> pool and the water-to-air Hg transfer. Hg<sup>0</sup> oxidation therefore increases the Hg(II) pool in the water column which could in turn be methylated and bioaccumulated in the aquatic food chain. Understanding the parameters that govern Hg<sup>0</sup> oxidation is therefore crucial to assess the potential for Hg removal from a given aquatic system.

The occurrence of Hg<sup>0</sup> oxidation has now been demonstrated to occur heterogeneously on particle surfaces as well as in gaseous and aqueous phases in both laboratory and field experiments. Numerous studies have shown the oxidation of Hg<sup>0</sup> in artificial gaseous phases (Lin and Pehkonen, 1999a and references therein) or in the oxidizing environment of the atmosphere (Schroeder et al., 1998; Berg et al., 2001; Lindberg et al., 2001; Goodsite et al., 2001; Poissant and Pilote, 2001; Ebinghaus et al., 2001). Fewer publications reported its occurrence in artificial solutions (de Magalhães and Tubino 1995; Yamamoto 1996) while only recently field studies demonstrated its existence in natural waters containing natural or low levels of Hg<sup>0</sup><sub>(aq)</sub> (Amyot et al., 1997a; Lalonde et al., 2001; Mason et al., 2001; Zhang and Lindberg, 2001).

Amongst the field studies, Hg<sup>0</sup> oxidation has been reported in seawater (Amyot et al., 1997a; Mason et al., 2001), in brackish water (Lalonde et al., 2001) and to a lesser extent in freshwater ( $k=0.1\text{--}0.3\text{ h}^{-1}$ ) (Amyot et al., 1997b; Lalonde et al., 2001; Lindberg et al., 2000; Zhang and Lindberg, 2001; Table 1). Reaction rates vary with sampling locations and seem to increase with chloride ion concentrations (Amyot et al., 1997a; Lalonde et al., 2001; Table 1). This difference of oxidation rates between fresh and saline waters are consistent with more

important Hg fluxes observed out of freshwaters as compared to seawaters (Gårdfeldt et al., 2001).

In addition to salinity, sunlight induces  $\text{Hg}^0$  oxidation in natural waters. Dark oxidation was observed after an initial sunlight incubation in coastal waters (Amyot et al., 1997a) and in freshwaters (Lindberg et al., 2000, Zang and Lindberg, 2001; Table 1) while oxidation was reported to occur after  $\text{Hg}(\text{II})$  reduction when natural saline water was continuously exposed to sunlight (Amyot et al. 1997a; Lalonde et al. 2001). These results suggest that  $\text{Hg}(\text{II})$  reduction and  $\text{Hg}^0$  oxidation occur simultaneously in natural waters and that  $\text{Hg}^0$  oxidation can be observed when  $\text{Hg}^0$  levels exceed  $\text{Hg}(\text{II})$  concentrations. Lalonde et al. (2001) increased the natural  $\text{Hg}^0_{(\text{aq})}$  levels to sub-nM and observed a  $\text{Hg}^0$  photooxidation in brackish waters incubated under a UV lamp simulating the sun's UV intensity but also emitting in the visible range ( $k=0.5\text{-}0.9 \text{ h}^{-1}$  assuming a first-order kinetics) while dark oxidation was found to be significant. Clearly sunlight induces  $\text{Hg}^0$  oxidation, however the action spectrum of the reaction is unknown. The relative energy of the different solar wavelengths will influence the depth of penetration and the rate at which  $\text{Hg}^0$  can be oxidized within the water column. A UV-B mediated  $\text{Hg}^0$  oxidation would occur down to a shallower depth than a  $\text{Hg}^0$  oxidation induced by UV-A or visible light (Wetzel, 2000).

Although little is known about the oxidation mechanism in natural waters, laboratory experiments done with artificial waters can provide some insight. Organic radicals such as semiquinones in artificial saline waters (Lalonde et al. 2001) and the presence of organic acids were reported to oxidize  $\text{Hg}^0$  to various degrees in aqueous phases (Pehkonen and Lin, 1998). Oxidation of  $\text{Hg}^0$  by  $\cdot\text{OH}$  (hydroxyl radical), considered to be one of the most reactive, photochemically produced free radical in the environment, also appears to be an important

oxidation pathway for Hg<sup>0</sup> in aqueous phase (Munthe and McElroy, 1992; Lin and Pehkonen, 1997; Lin and Pehkonen, 1999b; Gårdfeldt et al., 2001). ·OH is produced in natural seawaters through the photolysis of NO<sub>3</sub><sup>-</sup>, NO<sub>2</sub><sup>-</sup>, H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>, and dissolved organic matter as well as Fenton-type reactions (involving Fe(II) and H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>) (Mopper and Zhou, 1990). Another photoproduced radical present in natural surface waters which could have the potential to oxidize Hg<sup>0</sup> is O<sub>2</sub><sup>·-</sup> (superoxide radical). O<sub>2</sub><sup>·-</sup> can both oxidize and reduce transition elements. It is considered to be a significant oxidant of Fe(II) (Voelker et al., 1997). From these theoretical considerations, ·OH and O<sub>2</sub><sup>·-</sup> could play a role in the oxidation of Hg<sup>0</sup> but it is not clear if these pathways are important in natural waters. In addition to these chemically driven reactions, biological processes involved in Hg<sup>0</sup> oxidation has received little attention.

We report here results of laboratory and field experiments designed to discern potential reaction mechanisms and to assess the depth to which Hg<sup>0</sup> oxidation occurs in natural waters. Firstly, we performed a polychromatic action spectrum of Hg<sup>0</sup> oxidation by incubating natural brackish water from the St. Lawrence River under natural solar radiation and covering the incubation vessels with various sunlight filters. Secondly, we investigated the role of ·OH and O<sub>2</sub><sup>·-</sup> in artificial and natural waters using specific radical scavengers. Lastly, we assessed the role of molecular oxygen in Hg<sup>0</sup> oxidation and determined the importance of biologically driven oxidation of Hg<sup>0</sup> in natural waters.

## Methods

### *Preparation of solutions*

Clean techniques were used during the experiments. The glassware was thoroughly cleaned by soaking in nitric (15% v/v; Baker instra-analyzed® reagent, J.T. Baker, Phillipsburg, USA) and hydrochloric acids (2% v/v; J.T. Baker, Phillipsburg, USA) for approximately 24h. Gloves (hypoclean® powder free latex gloves, Safeskin, San Diego, USA) were worn at all times.

We spiked natural water samples and synthetic solutions with ca. nM levels of  $\text{Hg}^0_{(\text{aq})}$  to observed  $\text{Hg}^0$  photooxidation. Solutions of  $\text{Hg}^0_{(\text{aq})}$  were prepared by bubbling Milli-Q water with a  $\text{N}_2$  gas flow containing  $\text{Hg}^0$ .  $\text{Hg}^0$  was incorporated into the gas by letting it flow over a drop of liquid Hg (99.9999% Hg, reagent ACS, Aldrich, Milwaukee, U.S.A.) placed at the bottom of a U-shaped glass tube. The concentrations of  $\text{Hg}^0_{(\text{aq})}$  obtained by this method were  $90 \pm 40$  nM. This solution was then used to spike the water sample with  $\text{Hg}^0_{(\text{aq})}$ . Final Hg concentrations varied from 0.2 to 2.0 nM. The solution mixed in 1 l Teflon bottles was transferred in the incubation vessels.

Specific scavengers were used to determine the role of radicals in  $\text{Hg}^0$  oxidation. Superoxide dismutase or SOD (40 nM; EC 1.15.1.1. from bovine erythrocytes, 5100 units·mg protein<sup>-1</sup>, Sigma Chemical Co., St. Louis, USA) and methanol (0.01 M; environmental grade, Alfa Aesar, Ward Hill, USA) were used to scavenge  $\text{O}_2^-$  (Zafiriou et al. 1990) and  $\cdot\text{OH}$  (Zhou and Mopper, 1990), respectively. We studied the effect of SOD and methanol in both natural waters and synthetic solutions. Synthetic solutions were made with ultra-pure water ( $>18$  MΩ cm<sup>-1</sup>) buffered at pH 8 with a phosphate buffer ( $\text{NaH}_2\text{PO}_4$  and  $\text{Na}_2\text{HPO}_4$ , both analytical reagents, BDH Inc., Toronto, CAN) cleaned by passing it through an ion exchange resin column (Chelex-100 Na-form, type styrene lattice with iminodiacetic acid exchange groups; 75-150 µm,

BioRad Laboratories). To these solutions we added KCl 0.5 M (reagent ACS, ACP, Montreal, CAN), *p*-benzoquinone 0.32 mM (Acros, New Jersey, USA) which is known to produce semiquinone radicals upon irradiation (Ronfard-Haret et al., 1980) and Hg<sup>0</sup><sub>(aq)</sub>. Semiquinones, in presence of Cl<sup>-</sup> are known to oxidize Hg<sup>0</sup> (Lalonde et al. 2001).

The role of oxygen in Hg<sup>0</sup> oxidation was assessed by comparing the Hg<sup>0</sup> oxidation rate in brackish waters spiked with Hg<sup>0</sup><sub>(aq)</sub> and incubated under a UV lamp to the Hg<sup>0</sup> oxidation rate obtained in oxygen free brackish waters. Oxygen was removed by purging samples with ultra-high purity argon, stripped of Hg<sup>0</sup> by passage over a gold filter. A bubbling control experiment was also done by purging brackish waters with clean ambient air using a Tekran® (Model 1100) zero air generator to insure that the bubbling itself did not affect the oxidation rate. Dissolved oxygen concentrations as measured at the end the incubation experiments was 9 mg·l<sup>-1</sup> in the brackish water sample that was not bubbled, 0.9 mg·l<sup>-1</sup> in the argon-bubbled water sample and 10 mg·l<sup>-1</sup> for the water sample bubbled with zero air.

Three tests were performed to determine if the observed photo-induced Hg<sup>0</sup> oxidation was due mostly to biotic or abiotic processes. First, we eliminated all living microorganisms by adding chloroform (1:10 v/v; Burdick & Jackson Brand, Muskegon, USA) to natural water samples for 12 h. The chloroform was removed from the water sample by pipeting out the excess and bubbling the sample with ambient air for 2 h under a class 100, metal free, laminar flow hood (Microzone Corp., Nepean, Canada, model no. V6-MW-99-C30). The calculated reaction rate obtained with the chloroform-treated water was compared to a control experiment done with untreated natural water sampled at the same time and spiked with Hg<sup>0</sup> only. We further tested the importance of microorganisms by heat sterilizing water samples for 3 h at 85°C

or by filtering out microorganisms from natural water samples with an acid-cleaned cartridge with a porosity of 0.45 µm (Gelman Sciences, Ann Arbor, USA).

#### *Sampling site, water collection and ancillary data collection*

Natural surface water was sampled at Baie Saint-Paul in the estuary of the St. Lawrence River at high tides in order to sample salty waters. Water samples were collected by filling 1 l FEP Teflon bottles (Nalgene, Rochester, USA) by hand at a depth of 0.5 m. On site, we measured pH (Hanna Instrument Inc. model HI9024/HI9025, Woonsocket, USA) and dissolved oxygen (YSI Inc. model 50B, Yellow Springs, USA). The pH of the water samples was of  $7.8 \pm 0.1$  and the dissolved oxygen concentration varied little throughout the sampling time ( $9.4 \pm 0.1 \text{ mg}\cdot\text{l}^{-1}$ ). Dissolved organic carbon was quantified by high temperature combustion (Shimadzu TOC-5000). Dissolved organic carbon concentrations varied from 4 to  $6 \text{ mgC}\cdot\text{l}^{-1}$  with sampling time. Ca, K and Na were measured by Flame AAS (Varian SpectrAA-20), and Cl<sup>-</sup> and SO<sub>4</sub><sup>2-</sup> by ion chromatography (Dionex AutoIon, system DX300) to confirm that salty water was sampled. Cl<sup>-</sup> concentrations ranged from 0.24 to 0.37 M, concentrations at which Hg<sup>0</sup> oxidation was observed in natural waters (Lalonde et al. 2001).

#### *Incubation setup*

To conduct the polychromatic action spectra of Hg<sup>0</sup> oxidation, cut-off filters were wrapped over water samples contained in 80 ml quartz tubes placed in a water bath and incubated under the sun. Mylar filters were used to prevent UV-B irradiation, UV-Lee filters model 226 to prevent UV-B and UV-A irradiation, aluminium paper as a dark control and no filter to allow the irradiation of UV and visible light. The incubation was done on the roof of the scientific

complex of INRS-Eau in Sainte-Foy, QC, Canada (latitude: 46°49'N). The water bath was renewed continuously to maintain a constant water temperature of approximately 15°C. The different sunlight treatments were done on separate days during the first week of August 2000 under clear sky. Sunlight intensity was measured using a field spectroradiometer (Fieldspec VNIR, Analytical Spectral Devices, Boulder, Co, USA).

The rest of the incubation experiments were done under a UV lamp at 17°C on a flat dark surface at 30 cm under the lamp (FS20T12- UV-B medical lamp, USA) in transparent Teflon tubes (60 ml, Savillex Co., Minnetonka, USA) and in Teflon tubes wrapped in aluminium paper (dark treatment). UV-B intensities measured under one lamp by ferrioxalate actinometry (Murov and Dekker, 1973) varied slightly with tube position inside the incubator, ( $4.29 \pm 0.96 \mu\text{E}\cdot\text{m}^{-2}\cdot\text{s}^{-1}$ ) and the UV intensity on the Teflon tubes corresponds to approximately 55% of midday UV-B intensity in July at our latitude (Lalonde et al., 2001). Adding a second UV lamp in the incubator results in doubling the UV intensity since UV measurements by the spectroradiometer under two lamps is approximately the UV measurements of the two separate lamps added together (measurements under lamp A only =  $13.2 \mu\text{Em}^{-2}\text{s}^{-1}$ , lamp B only =  $7.6 \mu\text{Em}^{-2}\text{s}^{-1}$  and lamp A and B =  $20.8 \mu\text{Em}^{-2}\text{s}^{-1}$  which is ~ 21.5 or the addition of lamp A and B measured separately).

Incubations under the sun or the UV lamp were done directly after the Hg<sup>0</sup><sub>(aq)</sub> spikes. No headspace was present within the incubation vessels in order to prevent loss of Hg<sup>0</sup> by volatilization to the headspace. Hg<sup>0</sup> and total Hg concentrations were followed through time of incubation. One water sample only was analyzed for Hg at each incubation time to allow for a quick Hg analyses directly after the incubation period.

### *Hg analysis*

$\text{Hg}^0_{(\text{aq})}$  concentrations were analyzed by bubbling for 8 minutes a 60 ml solution in a glass bubbler using ultra high-purity argon stripped of  $\text{Hg}^0$  by passage over a gold filter, at a flow rate of  $1\text{ l min}^{-1}$ . The gas stream coming out of the bubbler was dried using a  $\text{K}_2\text{CO}_3$  column (J.T. Baker, Phillipsburg, USA). The  $\text{Hg}^0$  transferred to the gas phase was collected on a gold wire trap (Brooks Rand Ltd, Seattle, U.S.A.). The trap was then placed in Argon gas stream and the Hg was desorbed by pyrolysis at a flow rate of  $60\text{ ml min}^{-1}$  using the double gold amalgamation technique (Amyot et al., 2000). The released Hg was quantified by gas-phase atomic fluorescence spectrometry (Tekran Hg analyzer, model 2500, Toronto, Canada). Total Hg concentrations were measured by reducing all of the Hg present in solution with  $\text{NaBH}_4$  (0.5 ml of 1%  $\text{NaBH}_4$  w/v + 0.5 ml of NaOH 4M; both from J.T. Baker, Phillipsburg, USA) prior to bubbling. The working detection limit of this method was calculated as 0.2 pM or three times the standard deviation of 10 blanks.

### *Statistical analysis*

Linear regressions were done to determine the reaction kinetics (Sokal and Rolhf, 1995). Analyses of covariance were performed on the regressions of  $\text{Hg}^0$  concentration *versus* incubation time of different treatments to test for homogeneity of slopes (Sokal and Rolhf, 1995). The Bonferroni correction was used for pairwise comparisons (Sokal and Rolhf, 1995). The null hypothesis was rejected when  $p < 0.05$ . All analyses were performed using SYSTAT<sup>®</sup> version 10.01 software package for Windows<sup>®</sup> (SPSS Inc, Chicago, IL, USA).

## Results and Discussion

### *Polychromatic action spectrum of Hg<sup>0</sup> oxidation*

Hg<sup>0</sup> photooxidation is mostly mediated by UV rays (Fig. 1; Table 2): ‘dark’ oxidation was not found to be statistically significant, visible light induced a significant but slight photooxidation ( $k=0.09\text{ h}^{-1}$ ), while visible + UV-A and visible + UV-A + UV-B induced a more important photooxidation ( $k=0.59\text{ h}^{-1}$  and  $0.67\text{ h}^{-1}$  respectively). UV-B irradiation could have increased slightly although not statistically significantly the reaction rate of Hg<sup>0</sup> photooxidation from  $0.59\text{ h}^{-1}$  to  $0.67\text{ h}^{-1}$  (result of multi-way analysis of the ANCOVA:  $p=0.12$ ; Table 2). We therefore estimate that UV-A irradiation is mostly responsible for Hg<sup>0</sup> oxidation in natural brackish waters from the St. Lawrence River spiked with Hg<sup>0</sup><sub>(aq)</sub> at ~ca 0.5 nM and incubated under the sun at our latitude (46°49'N).

### *Study of photo-produced oxidants*

The photo-produced Hg<sup>0</sup> oxidants in brackish waters seem to be short-lived (less than 5 min). We conducted parallel experiments where we monitored (i) ‘direct’ Hg<sup>0</sup> photooxidation in natural estuary water spiked with Hg<sup>0</sup><sub>(aq)</sub> and incubated under a UV lamp, and (ii) ‘indirect’ Hg<sup>0</sup> photooxidation in previously UV-irradiated (for 2 h) estuary water removed from the UV rays, rapidly spiked with Hg<sup>0</sup><sub>(aq)</sub> and kept in the dark. In the first case, we observed a significant Hg<sup>0</sup> photooxidation ( $k=0.53\text{ h}^{-1}$ ,  $p=0.98$ ; Figure 2a) but in the second case, we observed no significant oxidation ( $k=0.03\text{ h}^{-1}$ ,  $p=0.31$ ; Figure 2a). In the latter case, when the water was UV-irradiated again, we observed Hg<sup>0</sup> photooxidation rates similar to the previously observed ‘direct’ Hg<sup>0</sup> photooxidation ( $k=0.57\text{ h}^{-1}$  versus  $k=0.53\text{ h}^{-1}$ ; see inset of Figure 2a). These results suggest that either the oxidizing agent(s) are photo-produced and rapidly destroyed, or that Hg<sup>0</sup>

is directly photooxidized in brackish waters. This latter hypothesis was rejected since doubling the intensity of UV irradiation did not result in an increased  $\text{Hg}^0$  photooxidation (Figure 2b) as would be the case if the  $\text{Hg}^0$  atom would be directly photooxidized. Therefore,  $\text{Hg}^0$  oxidation is photolytically driven by short-lived oxidizing agent(s). Also, UV irradiation in our incubator (roughly corresponding to the UV intensity of the sun at noon at our latitude; Lalonde et al. 2001) does not seem to limit the photo-induced  $\text{Hg}^0$  oxidation. Rather, perhaps the photochemically active Hg pool gets saturated, the photo-production pathway of oxidants gets saturated or there is competitive inhibition by other electron acceptors.

The above results are contrary to reports of subsequent dark oxidation after an initial sunlight incubation observed in the saline coastal waters of the Gulf of Mexico (Amyot et al., 1997a) and in freshwater (Zhang and Lindberg, 2001; Lindberg et al., 2000). The observations made in saline coastal waters from the Gulf of Mexico could differ from ours since they were partly confounded by Hg loss out of the incubation vessels and/or by the important presence of particulate matter originating from the Mississippi River (Amyot et al., 1997a). However, those made in freshwater suggest that different and perhaps longer-lived  $\text{Hg}^0$  oxidants are photo-produced in freshwater than in saline water. Other explanations include the adsorption of  $\text{Hg}^0$  to walls or particles and diffusion into or through the storage jar or lids. These last hypotheses could be tested by measuring total Hg concentrations in addition to  $\text{Hg}^0$  to assure no Hg is lost with incubation time.

$\text{O}_2^{\cdot-}$  (Zafiriou et al., 1998) and  $\text{OH}^{\cdot}$  (Mopper and Zhou, 1990) are compounds believed to be photoproduced at rates sufficiently high to potentially affect chemical and biological processes in sunlight surface salt waters. In natural brackish waters, the addition of methanol, a  $\cdot\text{OH}$  scavenger (Zhou et Mopper, 1990) that was not observed to interfere directly with Hg

cycling (Amyot et al., 1997b), decreased by 25% the Hg<sup>0</sup> photooxidation rate ( $k_{\text{control}}$ <sub>experiment</sub>=0.43 h<sup>-1</sup> versus  $k_{\text{methanol}}=0.32 \text{ h}^{-1}$  Figure 3a; result of multi-way analysis of the ANCOVA: p=0.01). SOD, an enzyme that scavenges O<sub>2</sub><sup>•-</sup> (Zafiriou et al., 1990), did not influence the photooxidation rate ( $k_{\text{control experiment}} = 0.43 \text{ h}^{-1}$  versus  $k_{\text{SOD}}=0.42 \text{ h}^{-1}$ ; Figure 3a). These results indicate that 'OH could play a role in the oxidation of Hg<sup>0</sup> in natural surface waters while O<sub>2</sub><sup>•-</sup> does not seem to be an important Hg<sup>0</sup> oxidant. In artificial saline water buffered at pH=8 containing semiquinones, both methanol and SOD seemed to slow Hg<sup>0</sup> photooxidation (Figure 3b). This result confirms that SOD remained active when incubated under our UV lamp for 1h and that different mechanisms occur in artificial and natural waters. Perhaps the increased Hg<sup>0</sup> photooxidation rate we observed when UV-B was added to the visible and UV-A incubation (Table 2) could be due to the formation of 'OH since Mopper and Zhou (1990) showed that the 'OH is generated from the UV-B irradiation of natural surface saline waters. 'OH also fits our previous observations that Hg<sup>0</sup> oxidation is mediated by short-lived photoproduced oxidants since once produced in natural saline waters, it is consumed within a few microseconds mostly by Br<sup>-</sup> (Stumm and Morgan, 1996).

#### *The effect of oxygen on Hg<sup>0</sup> oxidation*

Reducing the dissolved oxygen concentration from 9 mg·l<sup>-1</sup> to 0.9 mg·l<sup>-1</sup> in brackish water did not decrease the Hg<sup>0</sup> photooxidation rate (Figure 4). Therefore, oxygen is unlikely limiting Hg<sup>0</sup> photooxidation in natural brackish waters since the dissolved oxygen concentration in the well-mixed water column of this section of the St. Lawrence River is fairly constant and above 0.9 mg·l<sup>-1</sup> ( $9.4 \pm 0.1 \text{ mg}\cdot\text{l}^{-1}$ , n=10). The limiting factors of Hg<sup>0</sup> photooxidation in the St. Lawrence

River are more probably the penetration of UV-A within the water column ( $\sim 1.8$  m; see below) and/or the presence of  $\text{Hg}^0$  oxidants.

*Is photo-induced  $\text{Hg}^0$  oxidation mostly biotic or abiotic?*

To determine if photo-induced  $\text{Hg}^0$  oxidation was mostly a biotic or an abiotic process we studied the effect of chloroform (toxic to microorganisms), heat sterilization and water filtration (0.45  $\mu\text{m}$ ) on the reaction. We calculated similar reaction rates in control experiments than in both chloroform-treated and heat-sterilized natural water samples (Figure 5a and b). The elimination of living microorganisms by chloroform addition or heat-sterilization did not influence the reaction. Filtering out microorganisms did not decrease the  $\text{Hg}^0$  photooxidation rate but rather significantly increased it (Figure 5c). A decrease in  $\text{Hg}^0$  photooxidation rates in the absence of living microorganisms would have outlined their role in the oxidation of  $\text{Hg}^0$ . We therefore conclude that microorganisms seem to have minimal involvement in the observed photo-induced  $\text{Hg}^0$  oxidation in surface brackish waters of the St. Lawrence River.

Filtration of water increased the reaction rate of  $\text{Hg}^0$  oxidation (Figure 5c), a phenomenon observed in three different types of brackish waters over a three-year period (data not shown). Several hypotheses could explain the fastest oxidation in filtered water. For instance, particles present in the estuary system could slow down  $\text{Hg}^0$  photooxidation by scavenging UV-A radiation (Conde et al., 2000). However, this hypothesis can be discarded since we previously observed that doubling the irradiation intensity did not result in an increase in  $\text{Hg}^0$  photooxidation (Figure 2b). Alternatively, the opposite reaction,  $\text{Hg(II)}$  photoreduction, could be affected by filtration. We observed lower  $\text{Hg(II)}$  photoreduction rates in filtered (0.45  $\mu\text{m}$ ) natural brackish waters spiked with  $\text{Hg(II)}$  (0.5 nM) as compared to unfiltered waters (Figure 6).

The increased oxidation rates in filtered water could therefore be explained, at least in part, by a decreased reduction rate. This hypothesis implies that Hg(II) photoreduction in surface brackish waters follows an abiotic heterogeneous process (involving non-living particles). Although Hg(II) bioreduction in pristine waters has been reported (Mason et al., 1995), we do not believe it is important in our case since elimination of microorganisms by the addition of chloroform or by heat sterilization did not affect Hg<sup>0</sup> photooxidation rates and, by association, Hg(II) photoreduction rates. Other studies also proposed that Hg(II) photoreduction in natural waters could involve heterogeneous processes where the electron donor would be the organic ligands that cover the particle surfaces and serve as sacrificial reductants (Nriagu, 1994; Gårdfeldt et al., 2001).

Other explanations of increased Hg<sup>0</sup> photooxidation without particles include differences in Hg<sup>0</sup> partitioning between filtered and unfiltered natural brackish water samples, differential scavenging of the photo-produced oxidants in the presence or absence of particles and the liberation of natural reductants from ruptured cells during water filtration. Clearly, additional field and laboratory work will be necessary to establish the complete effect of particles on Hg(II) photoreduction.

#### *Oxidation versus volatilization*

It was previously assumed that UV-B was needed to induce Hg<sup>0</sup> photooxidation (Lalonde et al., 2001). We report here results indicating that UV-A induces Hg<sup>0</sup> photooxidation (Figure 1; Table 2) which increase the previously calculated depth at which oxidation can occur (Lalonde et al., 2001) since: i) UV-A can penetrate deeper within the water column than UV-B and ii) UV-A radiation in the incubation vessels represents only 1% of the net solar radiation at the surface of

the water column at midday (in July at latitude 46°48'N) instead of the previously calculated 55% for UV-B (Lalonde et al., 2001). This new result increases the relative importance of photooxidation *versus* volatilization as the dominant process controlling  $\text{Hg}^0_{(\text{aq})}$  concentrations in surface waters.

We estimated the extinction coefficient ( $\eta$ ) of UV-A for the St. Lawrence River to be 2.6  $\text{m}^{-1}$  using the model equation of Scully and Lean (1994) ( $\eta_{\text{UV-A}} = 0.3 \times [\text{DOC}(\text{mg l}^{-1})]^{1.53}$ ) and the average DOC concentration measured in the St. Lawrence (4.1  $\text{mg l}^{-1}$ ). The calculated depth at which such a water column receives at least 1% of incident UV-A radiation is 1.8 m. In the following, we use the first order rate constants from the polychromatic action spectrum (Figure 1), with the idea that they are applicable to the field at the depth of 1.8 m at noon in July.

For example, considering a typical “piston velocity” of 1  $\text{cm h}^{-1}$  (Poissant et al., 2000) and a  $\text{Hg}^0_{(\text{aq})}$  concentration of 0.2 pM, (the atmospheric concentration is negligible), we calculate a volatilization flux out of the water column of 7  $\text{pmol m}^{-2} \text{ h}^{-1}$ . By comparison, the loss of  $\text{Hg}^0$  by photooxidation induced by UV-A (first-order  $k = 0.6 \text{ h}^{-1}$ ) would be ca 300  $\text{pmol m}^{-2} \text{ h}^{-1}$  for a 1.8 m deep water column in seawater instead of the previously estimated 0.2 m (Lalonde et al., 2001). Therefore, in coastal waters such as those of the St. Lawrence River, photooxidation of  $\text{Hg}^0$  is likely to be dominant during the summer days as compared to volatilization of  $\text{Hg}^0$  from the water column, even in periods of high winds (when the piston velocity may increase up to 10  $\text{cm h}^{-1}$ ; Poissant et al., 2000).

## Acknowledgments

We thank Marie-Renée Doyon for her help both in the field and in the laboratory. This research was supported by grants from EPA, NSERC-COMERN, and FCI to M.A., by a grant from EPA to F.M.M.M. and by scholarships from NSERC to J.D.L.

## Literature cited

- Amyot, M., G.A. Gill, and F.M.M. Morel 1997a. Production and loss of dissolved gaseous mercury in coastal seawater. *Environ. Sci. Technol.* 13: 3606-3611.
- Amyot, M., D.R.S. Lean, L. Poissant, and M.-R. Doyon 2000. Distribution and transformation of elemental mercury in the St. Lawrence River and Lake Ontario. *Can. J. Fish. Aquat. Sci.* 57: 155-163.
- Amyot, M., G. Mierle, D.R.S. Lean, and D.J. McQueen 1997b. Effect of solar radiation of the formation of dissolved gaseous mercury in temperate lakes. *Geochim. Cosmochim. Acta* 61: 975-987.
- Berg, T., Sekkeseter, S., Steinnes, E., Valdal, A., and Wibetoe, G. Arctic depletion time of mercury as observed in the european arctic (AT-21). Book of abstracts from the 6th International Conference on Mercury as a Global Pollutant, Minamata, Japan, Oct. 15-19 2001.
- Conde, D., L. Aubriot, and R. Sommaruga 2000. Changes in UV penetration associated with marine intrusions and freshwater discharge in a shallow coastal lagoon of the Southern Atlantic Ocean. *Mar. Ecol. Progress Ser.* 207: 19-31.

de Magalhães, M.E.A. and M. Tubino 1995. A possible path for mercury in biological systems: the oxidation of metallic mercury by molecular oxygen in aqueous solutions. *Sci. Total Environ.* 170: 229-239.

Ebinghaus, R., Temme, C., Kock, H.H., Löwe, A., and W.H. Schroeder. Depletion of atmospheric mercury concentrations in the Antarctic (AT-26). Book of abstracts from the 6th International Conference on Mercury as a Global Pollutant, Minamata, Japan, Oct. 15-19 2001.

Gårdfeldt, K., Feng, X.B., Sommar, J., and O. Lindqvist 2001. Total gaseous mercury exchange between air and water at river and sea surfaces in Swedish coastal regions. *Atmos. Environ.* 35: 3027-3038.

Goodsite, M., Skov, H., Lindberg, S.E., Brooks, S., and A. Richter. Gaseous elemental mercury (GEM) measured at Station Nord, Greenland, compared to values at Point Barrow Alaska during the springtime depletion of mercury: the need for a better understanding of the role of BrO (AT-22). 6th International Conference on Mercury as a Global Pollutant. 2001.

Lalonde, J.D., M. Amyot, A.M. Kraepiel, and F.M.M. Morel 2001. Photooxidation of Hg(0) in artificial and natural waters. *Environ. Sci. Technol.* 35: 1367-1372.

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

Lin, C.J. and S.O. Pehkonen 1999b. Aqueous phase reactions of mercury with free radicals and chlorine: implications for atmospheric mercury chemistry. *Chemosphere* 38: 1253-1263.

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

- Lindberg, S. E., Brooks, S., Lin, J., Scott, K., Meyers, T., Landis, M., and R. Stevens. The dynamic oxidation of mercury in the Arctic troposphere: mercury speciation in air and accumulation in snow at Point Barrow Alska (AT-20). 6th International Conference on Mercury as a Global Pollutant. 2001.
- Lindberg, S.E., A.F. Vette, C. Miles, and F. Schaedlich 2000. Mercury speciation in natural waters: measurement of dissolved gaseous mercury with a field analyzer. Biogeochem. 48: 237-259.
- Mason, R.P., N.M. Lawson, and G.-R. Sheu 2001. Mercury in the Atlantic Ocean: factors controlling air-sea exchange of mercury and its distribution in the upper waters. Deep-Sea Res. II 48: 2829-2853.
- Mason, R.P., F.M.M. Morel, and H.F. Hemond 1995. The role of microorganisms in elemental mercury formation in natural waters. Water Air Soil Pollut. 80: 775-787.
- Mopper, K. and X. Zhou 1990. Hydroxyl radical photoproduction in the sea and its potential impact on marine processes. Nature 250: 661-664.
- Munthe, J. and W.J. McElroy 1992. Some aqueous reactions of potential importance in the atmospheric chemistry of mercury. Atmos. Environ. 26A: 553-557.
- Murov, S.L. and M. Dekker. Handbook of Photochemistry, New York; 1973, p. 119-123.
- Nriagu, J.O. 1994. Mechanistic steps in the photoreduction of mercury in natural waters. Sci. Total Environ. 154: 1-8.
- Pehkonen, S.O. and C.-J. Lin 1998. Aqueous photochemistry of mercury with organic acids. J. Air Waste Manage. Assoc. 48: 144-150.
- Poissant, L., M. Amyot, M. Pilote, and D. Lean 2000. Mercury-wate-air exchange over the upper St-Lawrence River and the Lake Ontario. Environ. Sci. Technol. 34: 3069-3078.

Poissant, L. and M. Pilote. Atmospheric mercury & ozone depletion events observed at low latitude along the Hudson Bay in northern Quebec (Kuujjuarapik: 55°N) (AT-23). 6th International Conference on Mercury as a Global Pollutant. 2001.

Ronford-Haret, J.-C., R.V. Besasson, and E. Amouyal 1980. Assignment of transient species observed on laser flash photolysis of p-benzoquinone and methylated p-benzoquinones in aqueous solution. *J. Chem. Soc. , Faraday Trans. I* 76: 2432-2436.

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

Scully, N.M. and D.R.S. Lean 1994. The attenuation of ultraviolet radiation in temperate lakes. *Arch. Hydrobiol. Belh.* 43: 135-144.

Sokal, R.R. and F.J. Rohlf. *Biometry*. 1995. New York, W.H. Freeman and Company.

Stumm, W. and J.J. Morgan. *Aquatic chemistry: chemical equilibria and rates in natural waters*. 96. New York, NY, John Wiley & Sons, Inc.

Voelker, B.M., F.M.M. Morel, and B. Sulzberger 1997. Iron redox cycling in surface waters: effects of humic substances and light. *Environ. Sci. Technol.* 31: 1004-1011.

Wetzel, R.G. 2000. *Limnology: lake and river ecosystems*. Academic Press, Sandiego, CA, 1006 pp.

Yamamoto, M. 1996. Stimulation of elemental mercury oxidation in the presence of chloride ion in aquatic environments. *Chemosphere* 32: 1217-1224.

Zafiriou, O.C., N.V. Blough, E. Micinski, B. Dister, D. Kieber, and J. Moffet 1990. Molecular probe systems for reactive transients in natural waters. *Mar. Chem.* 30: 45-70.

Zhang, H. and S.E. Lindberg 2001. Sunlight and Iron(III)-induced photochemical production of dissolved gaseous mercury in freshwater. *Environ. Sci. Technol.* 35: 928-935.

Zhou, X. and K. Mopper 1990. Determination of photochemically produced hydroxyl radicals in seawater and freshwater. Mar. Chem. 30: 71-88.

Table 1. First-order rate of  $\text{Hg}^0$  oxidation reported in the literature for natural waters.

Location	k	References
<i>Fresh waters</i>		
Ranger Lake, ON	0.1	Amyot et al., 1997b
Florida Everglades, FL	0.1-0.6	Lindberg et al., 2000
Gouffre, Escoumin and	0.2-0.3	Lalonde et al., 2001
St. Lawrence Rivers, QC		
Fresh water pond, TN	0.2-0.3	Zhang and Lindberg, 2001
<i>Saline waters</i>		
St. Lawrence River Estuary, QC	0.5-0.9	Lalonde et al., 2001
Gouffre River + $\text{Cl}^-$ (0.5 M), QC	0.7	Lalonde et al., 2001

Table 2. Hg<sup>0</sup> oxidation rates (assuming a first-order kinetics) of surface brackish water spiked with Hg<sup>0</sup><sub>(aq)</sub> and incubated under the sun in uncovered clear quartz reaction vessels and in reaction vessels wrapped with various sunlight filters as well as the corresponding UV-B, UV-A, and visible light intensities ( $\mu\text{E}\cdot\text{m}^{-2}$ ). Different symbols correspond to statistically significant differences between reaction rates from the results of an ANCOVA. The p values represent the results of regressions of Hg<sup>0</sup> concentration *versus* time of incubation.

Filter used	Sunlight irradiance ( $\mu\text{E}\cdot\text{m}^{-2} \times 10^5$ )				p
	UV-B <sup>a</sup>	UV-A <sup>b</sup>	Visible <sup>c</sup>	k ( $\text{h}^{-1}$ ) <sup>d</sup>	
Uncovered	0.49	14.2	186	0.67 <sup>\$</sup>	<0.001
Mylar	-	11.0	159	0.59 <sup>\$</sup>	<0.001
UV-Lee filter	-	-	107	0.09 <sup>*</sup>	<0.001
Aluminum paper	-	-	-	0.02	0.14

<sup>a</sup>Data integrated between 290-320 nm obtained from Montreal's (Canada) Brewer spectroradiometer (station no. 319, latitude: 45°47'N).

<sup>b</sup>Data integrated between 320-400 nm obtained from a field spectroradiometer (Fieldspec VNIR, Analytical Spectral Devices, Boulder, Co, USA).

<sup>c</sup>Data integrated between 400-700 nm obtained from a field spectroradiometer (Fieldspec VNIR, Analytical Spectral Devices, Boulder, Co, USA).

<sup>d</sup>The reaction rates correspond to the slopes of Hg<sup>0</sup> concentration with incubation time from Figure 1.

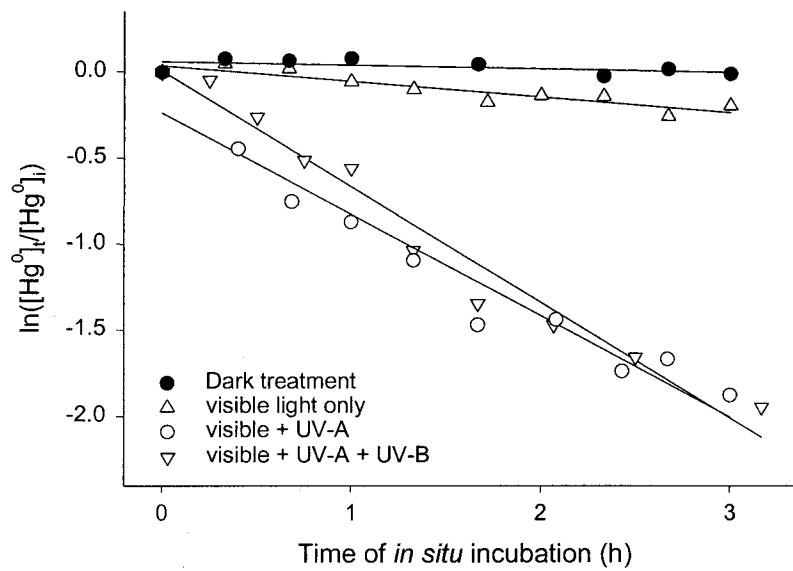


Figure 1. Polychromatic action spectra of  $\text{Hg}^0$  oxidation in natural brackish waters spiked with  $\text{Hg}_{(\text{aq})}^0$  and incubated under the sun (latitude  $46^\circ 49' \text{N}$ ) at  $15^\circ\text{C}$  in unwrapped clear quartz reaction vessels (UV-A + UV-B + visible light treatment) or wrapped with sunlight cut-off filters like mylar (UV-A + visible light treatment) or UV-Lee filter model 226 (visible light only treatment). Dark treatments are reaction vessels wrapped in aluminum foil. Refer to Table 2 for corresponding  $\text{Hg}^0$  oxidation rates and UV-A, UV-B and visible sunlight intensities.

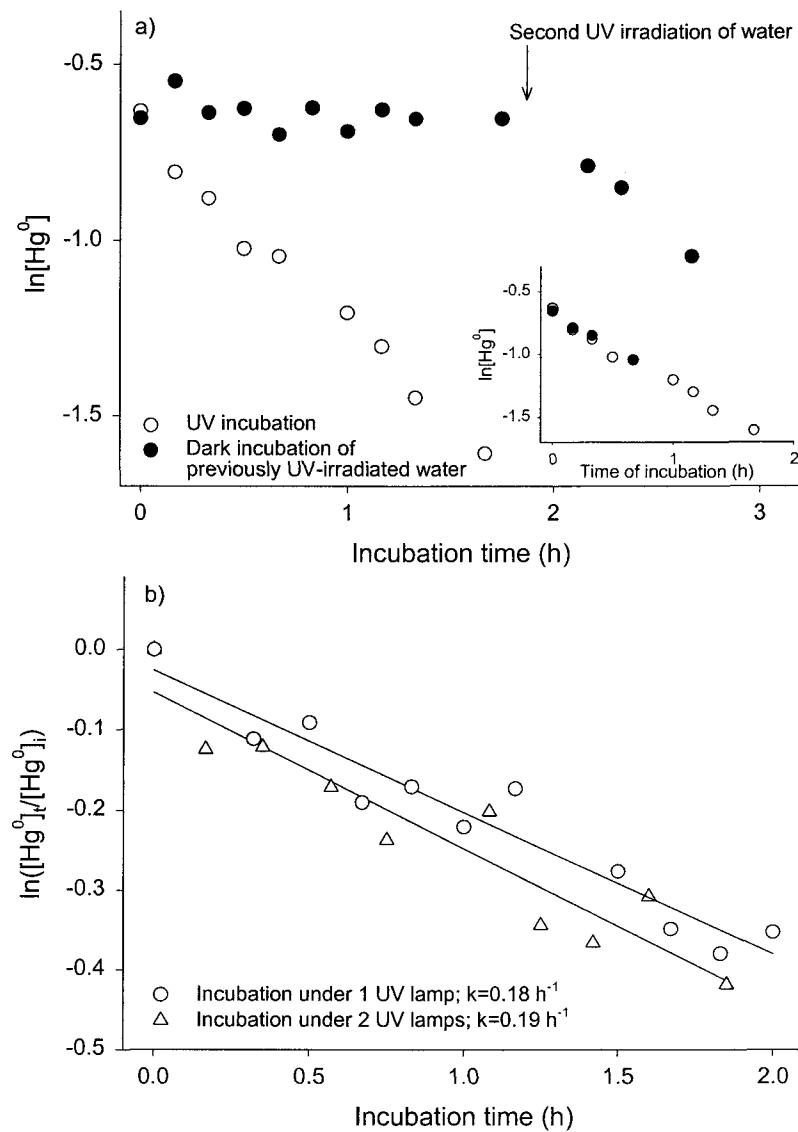


Figure 2. a) ‘Direct’  $\text{Hg}^0$  photooxidation in natural brackish water spiked with  $\text{Hg}^0_{(\text{aq})}$  and incubated under a UV lamp (open circles), and ‘indirect’  $\text{Hg}^0$  photooxidation where previously UV-irradiated brackish water was removed from the UV rays, spiked with  $\text{Hg}^0_{(\text{aq})}$  and kept in the dark (closed circles) or incubated under the UV lamp again (after the arrow and in the inset). b)  $\text{Hg}^0$  photooxidation in natural brackish water spiked with  $\text{Hg}^0_{(\text{aq})}$  and incubated under one UV lamp (circles) or two UV lamps (triangles).

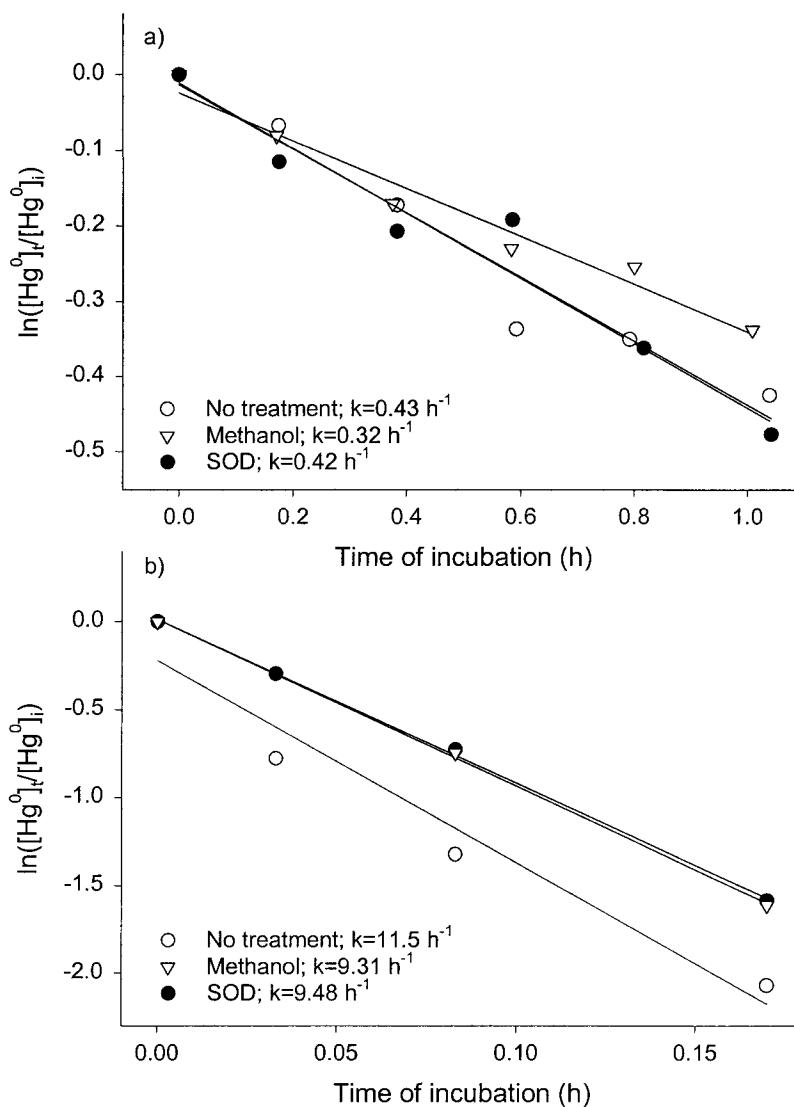


Figure 3. Effect of methanol (hydroxyl scavenger) and superoxide dismutase (superoxide scavenger) on  $\text{Hg}^0$  photooxidation rate in a) surface brackish water spiked with  $\text{Hg}_{(\text{aq})}^0$  and incubated under a UV lamp and b) artificial solutions of KCl (0.5 M), semiquinones and  $\text{Hg}_{(\text{aq})}^0$  incubated under a UV lamp.

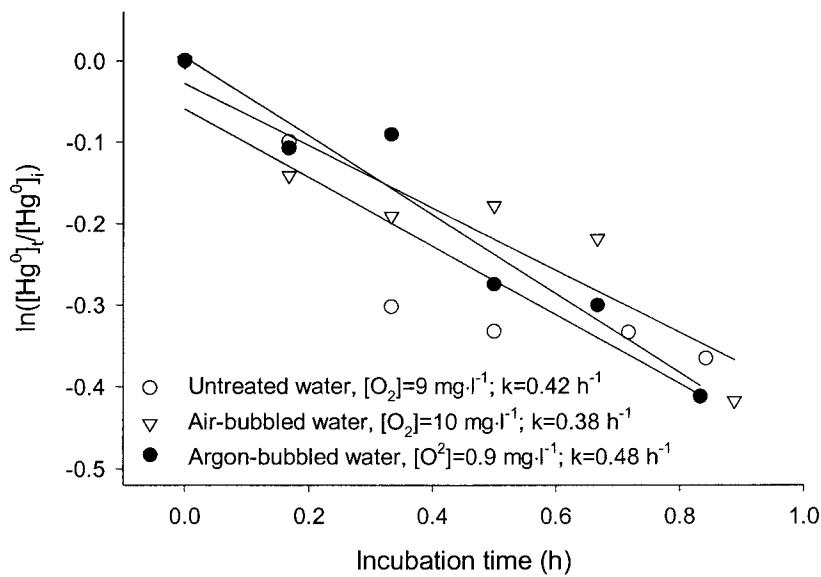


Figure 4. Effect of dissolved oxygen concentrations on  $\text{Hg}^0$  photooxidation rate in surface brackish water spiked with  $\text{Hg}^0_{(\text{aq})}$  and incubated under a UV lamp.

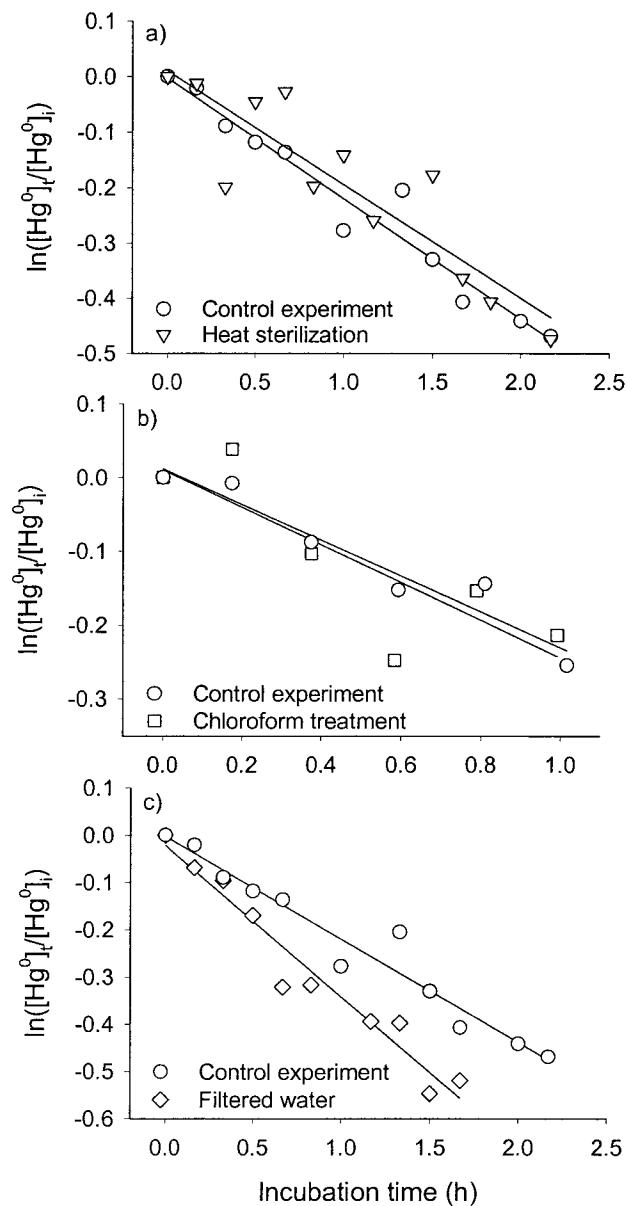


Figure 5. Effect of a) heat-sterilization, b) chloroform and c) water filtration ( $0.45\mu\text{m}$ ) on  $\text{Hg}^0$  photooxidation rate in surface brackish water spiked with  $\text{Hg}^0_{(\text{aq})}$  and incubated under a UV lamp.

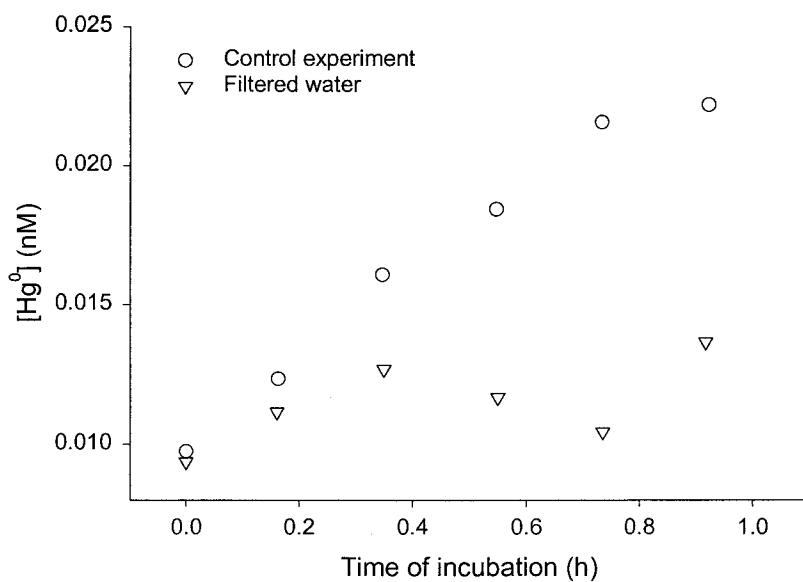


Figure 6. Effect of water filtration (0.45 µm) on photo-induced Hg(II) reduction in brackish waters spiked with Hg(II) (0.5 nM) and incubated under a UV lamp.

## Chapitre 4

The role of Mercury Redox Reactions in Snow on Snow-to-Air Mercury Transfer

Janick D. Lalonde\*, Alexandre J. Poulin and Marc Amyot

INRS-Eau, Université du Québec, 2800 rue Einstein, CP 7500 Sainte-Foy (Québec), G1V 4C7  
Canada

Environ. Sci. Technol. 2002, 36, 174-178

## Résumé

Les dépôts de Hg par la neige représentent un flux important air/sol de Hg dans les régions tempérées et polaires. Pourtant, on connaît mal la spéciation chimique du Hg dans la neige ainsi que son comportement chimique et physique une fois au sol dans le couvert neigeux. Nous avons étudié le dynamisme du Hg dans la neige en suivant les concentrations en  $\text{Hg}^0$  et Hg total dans un couvert neigeux situé au-dessus d'un lac gelé pendant un mois. Les résultats suggèrent que le Hg fraîchement déposé dans la neige soit labile. Nous avons observé une diminution moyenne des concentrations en Hg total dans la neige de 54%, 24 h après la chute de neige. Nous émettons l'hypothèse que cette perte de Hg est causée par un transfert rapide neige/air de Hg médié par la photoréduction du Hg(II) dans la neige et la volatilisation subséquente du  $\text{Hg}^0$ . Nous avons observé une augmentation statistiquement significative des concentrations en  $\text{Hg}^0_{(\text{aq})}$  dans de l'eau de fonte incubée sous une lampe UV à 17°C ainsi que dans la neige solide incubée sous la neige à -10°C alors qu'aucune augmentation n'a été observée dans les échantillons contrôles au noir. Le transfert neige/air de Hg que nous rapportons suggère que la déposition massive de Hg observée aux pôles aux levés solaires puisse être moins important qu'anticipé puisqu'une fois au sol, le Hg(II) puisse être rapidement photoréduit et réémis dans l'atmosphère.

## Abstract

Wet deposition of Hg in snow represents a major air-to-land flux of Hg in temperate and polar environments. However, the chemical speciation of Hg in snow and its chemical and physical behaviour after deposition are poorly understood. To investigate Hg dynamics in snow, we followed  $\text{Hg}^0$  and total Hg concentrations in a snowpack above a frozen lake over one month. Our results indicate that newly deposited Hg is highly labile in snowpacks. On average, Hg levels in particular snow episodes decrease by 54% within 24h after deposition. We hypothesize that Hg depletion in snow could be caused by a rapid snow-to-air Hg transfer resulting from Hg(II) photo-induced reduction to volatile  $\text{Hg}^0$ . Both snowmelt incubated under a UV lamp at 17°C and solid snow incubated under the sun at -10°C in clear reaction vessels yielded a statistically significant increase in  $\text{Hg}_{(\text{aq})}^0$  with time of exposure while the  $\text{Hg}_{(\text{aq})}^0$  levels remained constant in the dark controls. The snow-to-air Hg transfer we observed in this study suggests that the massive Hg deposition events observed in springtime in northern environments may have less impact than previously anticipated, since once deposited, Hg could be rapidly reduced and re-emitted.

## Introduction

Wet deposition of Hg in snow represents a significant air-to-water flux of Hg in temperate (Fitzgerald et al., 1991; Poissant and Casimir, 1998) and polar regions (Capelli et al., 1998; Lindberg et al., 2000; Lu et al., 2001). Several studies have reported the efficiency of snow to scavenge atmospheric Hg (Fitzgerald et al., 1991; Sheppard et al., 1991; Lamborg et al., 1995; Lu et al., 2001). However, the chemical speciation of Hg in snow and its chemical and physical behavior after deposition are poorly understood.

Presently, Hg concentrations in snow are used to integrate atmospherically deposited Hg over the winter months (Balogh et al., 2000), and a pulse of accumulated Hg is anticipated at snowmelt. In cores, Hg concentrations are also used to estimate temporal trends of past atmospheric Hg concentrations, especially in remote and cold regions that receive all their wet deposition as snow (Vandal et al., 1993; Boutron et al., 1998; Capelli et al., 1998). However, perhaps the scavenged Hg in snow is dynamic once deposited and the approaches mentioned above may be biased. Some studies have shown that Hg levels in snow may either increase (Fitzgerald et al., 1991) or decrease (Scherbatskoy et al., 1997) with time spent on the ground after deposition.

An understanding of the processes affecting Hg concentrations in snow is needed in order to correctly interpret Hg profiles from snow and ice cores used to assess historical changes in atmospheric Hg deposition. This information is also necessary for estimating the amount of Hg that will be available for export from the drainage basin to a given water system during snowmelt, and for assessing the fate of Hg in Arctic snow after the recently-reported atmospheric gaseous Hg depletion events (Schroeder et al., 1998; Lindberg et al., 2000).

The goals of this study were to examine the dynamic behavior of Hg in snow by following daily concentrations of total Hg and Hg<sup>0</sup> in the first snow stratum of a snow pack for one month. This study was conducted in a suburban park from Sainte-Foy (QC, Canada) in a snowpack over a frozen lake to prevent contamination from soil and vegetation. We then investigated several hypotheses that could explain the variation of Hg levels with aging snow: i) percolation of meltwater within the snowpack, ii) settling of aerosols within the snowpack, and iii) photo-induced reduction of Hg(II) to Hg<sup>0</sup> in snow from both the suburban park of Sainte-Foy and from a more pristine site, Montmorency Forest (QC, Canada), a park located 100 km away from a major city.

## Experimental Section

### *Sampling sites, snow collection and ancillary data collection*

We conducted the experiments in two different study sites: the suburban park of Sainte-Foy (QC, Canada), mainly used for cross-country skiing and fishing, and a more pristine site, the Montmorency Forest (QC, Canada), a park located more than 100 km away from any major city. Both sampling sites were located in the middle of a frozen lake to minimize contamination of snow by soil or vegetation.

To assess the behavior of Hg in snow, we collected five snow samples of the middle of the first snow stratum at the suburban park of Sainte-Foy on a daily basis from the 16<sup>th</sup> to the 46<sup>th</sup> day of 2000. Snow sampling was done upwind using freshly acid-cleaned 1-L Teflon bottles and a Teflon shovel. All material involved with Hg analyses was cleaned by complete submersion in an acid bath (50% HNO<sub>3</sub>/5% HCl (v/v)) for at least 24 h. Powder-free latex gloves and clean room clothing were worn at all times.

To assess if Hg associated with particles was settling over time in the snowpack, we followed Hg concentrations from the middle of the different snow strata over a few days, the first stratum of the first day corresponding to freshly deposited snow. The snow strata were identified by doing snow cover profiles (Table 1; Colbeck et al., 1990).

Parallel to snow sampling for Hg measurements, we measured snow depth, snow density, and air and snow (at 10 cm from the surface) temperatures. An effort was also made to determine the snow shape and metamorphosis state of the crystals using the International Classification for Seasonal Snow on the Ground (Colbeck et al., 1990). In addition, snow samples were taken to quantify major cations and anions to verify if the observed Hg diagenesis within a snowpack was particular to Hg only or to most ions. We measured Ca, K, Na, Fe, Mg, Mn, and Zn using a Flame AAS (Varian SpectrAA-20), and Cl<sup>-</sup>, NO<sub>3</sub><sup>-</sup> and SO<sub>4</sub><sup>2-</sup> by ion chromatography (Dionex AutoIon, system DX300). Field blanks of these major ions were consistently below sample values.

#### *Incubation experiments and preparation of snow solutions*

We conducted photo-induced reduction experiments by incubating snow samples both in the laboratory and in the field. In the laboratory, we exposed snowmelt from the suburban park of Sainte-Foy in freshly acid-cleaned FEP Teflon tubes (64 ml, Savillex Corporation, Minnetoka, USA) to UV radiation using a UV neon lamp (FS20T12- UV-B medical lamp, USA) in an incubator at 17°C. The UV-B intensity in the incubated reaction vessels was calculated by actinometry to be 4.29 μE·m<sup>-2</sup>·s<sup>-1</sup> (Lalonde et al., 2001). This intensity represents approximately 55% of the UV-B intensity emitted by a July noon sun or roughly twice the UV-B intensity emitted by a January noon sun at this latitude. In the field, we exposed fresh snow samples from

the Montmorency Forest under the sun from 12h00 to 16h00. For both experiments, we analyzed three snow samples for  $\text{Hg}^0$  concentrations after 0, 0.5, 1, 2, and 3h of sun or UV lamp exposure. We included dark controls by covering some samples with aluminum foil.

To assess if  $\text{Hg(II)}$  photo-induced reduction was limited by the amount of reductants or of photoreducible  $\text{Hg}$ , we spiked melted snow with 0.25 and 1 nM of  $\text{Hg(II)}$  (mercuric oxide in dilute nitric acid, reagent ACS, Aldrich, Milwaukee, U.S.A.). To observe  $\text{Hg}^0$  photooxidation, we spiked samples of snowmelt with a solution of  $\text{Hg}^0_{(\text{aq})}$ . Solutions of  $\text{Hg}^0_{(\text{aq})}$  were prepared by bubbling Milli-Q water with  $\text{N}_2$  gas flow containing  $\text{Hg}^0$ .  $\text{Hg}^0$  was incorporated into the gas by letting it flow over a drop of liquid  $\text{Hg}$  (99.9999%  $\text{Hg}$ , reagent ACS, Aldrich, Milwaukee, U.S.A.) placed at the bottom of a U-shaped glass tube. The concentrations of  $\text{Hg}^0_{(\text{aq})}$  obtained by this method were  $90 \pm 40$  nM.

### *Hg Analysis*

We thawed snow samples at room temperature before analysis. For  $\text{Hg}^0$  analysis in snow samples, we decanted approximately 200 ml of snowmelt into a Teflon bubbler (500 ml) under a clean hood and purged it for 10 min with ultra high-purity nitrogen stripped of  $\text{Hg}^0$  by passage over a gold filter, at a flow rate of  $1 \text{ L} \cdot \text{min}^{-1}$ .  $\text{Hg}$  compounds volatilized by purging were trapped on a gold wire trap (Brooks Rand Ltd, Seattle, U.S.A.). The gold trap was then air-dried for 3 minutes, desorbed by pyrolysis at a flow rate of  $60 \text{ ml min}^{-1}$  and quantified by gas-phase atomic fluorescence spectrometry (single amalgamation technique using a Tekran Model 2500, Toronto, Canada). The working detection limit of this method was calculated as 0.08 pM or three times the standard deviation of 10 field blanks.

Total Hg concentration in snowmelt samples was quantified by gas-phase atomic fluorescence spectrometry using a Tekran Model 2600. Hg in unfiltered and non-acidified samples was reduced using 1% NaBH<sub>4</sub> (w/v) and 4 M NaOH. Hg<sup>0</sup> in samples was then volatilized by a phase separator using Hg-free argon as the carrier gas. The released Hg vapor was dried with a soda lime dryer and collected on a gold wire trap (double amalgamation technique). The analytical gold trap was desorbed by pyrolysis at a flow rate of 60 ml min<sup>-1</sup>. The working detection limit of this method was calculated as 0.2 pM or three times the standard deviation of 10 field blanks.

#### *Statistical analysis*

To assess if temporal changes in total Hg concentrations in surface snow were statistically significant, Mann-Whitney U-test (when comparing two dates) or Kruskal-Wallis test (when comparing more than two dates) were performed (Sokal and Rohlf, 1995). The Bonferroni correction was used for pairwise comparisons (Sokal and Rohlf, 1995).

## Results and Discussion

### *Range of total Hg levels in a surface snow layer*

Total Hg concentrations in surface snow from the suburban park (Ste-Foy, Québec) ranged from  $1 \pm 1$  to  $62 \pm 5$  pM (Fig. 1). This range of Hg levels is higher than those reported for Antarctica (0.5–5 pM; Sheppard et al., 1991) but is close to those observed in the remote regions of northern Wisconsin ( $17 \pm 11$  pM; Lamborg et al., 1995) and Little Rock Lake ( $30 \pm 5$  pM; Fitzgerald et al., 1991). The maximum values that we report here are higher than those of earlier studies, most likely because of the proximity of a large city (Quebec city).

*Time series of total Hg levels in a surface snow layer*

Subsequent to all snow episodes, total Hg in surface snow either decreased or stayed stable but never increased significantly. Twelve snow episodes occurred during our sampling time but we were able to follow the Hg levels in deposited snow for two consecutive days for 7 episodes since the other 5 episodes were directly followed by another snowfall (Fig. 1). We observed a statistically significant loss of total Hg in the first snow stratum, for 5 of the 7 snow episodes, during the first 24 h following snowfall, and for 1 of the 7 snow episodes after 48 h following snowfall (Fig. 1). The one snow episode for which no significant decrease was observed contained low Hg concentration ( $1 \pm 1$  pM) as compared to the range of Hg concentrations present in snow episodes when a decrease was observed ( $8 \pm 6$  pM to  $62 \pm 5$  pM). The average Hg levels in snow never decreased below 1 pM. The detection limit for total Hg analysis of 0.25 pM (calculated as three times the standard deviation of ten field blanks) cannot explain this bottom limit. Perhaps it could be due to a refractory fraction of Hg less available to the processes by which Hg is lost with time within the snowpack.

*Possible mechanisms of Hg loss in surface snow*

Possible mechanisms that could cause this decrease of total Hg in surface snow include: i) percolation within the snowpack, ii) settling of aerosols within the snowpack, and iii) photo-induced reduction of Hg(II) to Hg<sup>0</sup>. Loss of Hg due to percolation of meltwater within the snowpack was ruled out since air or snow temperatures never increased above 0°C (Fig. 1b).

Settling of Hg adsorbed to aerosols from surface snow (the snow sampled for Hg analysis) to lower strata of snow within the snowpack could explain the decrease of Hg in the

surface layer. If this hypothesis was true, one would expect an increase in Hg levels with snow depth. We tested this hypothesis in two different ways.

Firstly, we compared Hg levels from depth-integrated snow samples (from day 37 to 38 when the snow depth was less than 15 cm) with those from surface snow. No statistical increase was observed between Hg concentration of the first snow stratum of day 36 (snow deposited on day 33 with Hg levels of  $5 \pm 2$  pM) and Hg levels in depth-integrated samples collected on days 37 and 38 ( $3 \pm 1$  and  $4 \pm 1$  pM respectively).

Secondly, we followed depth profiles of Hg levels in snowpack for two days, the first stratum of the first day corresponding to freshly deposited snow (Table 1). We observed a 60% decrease in total Hg concentration in the first snow stratum within 24 h (Fig. 2). Total Hg levels at depth were lower than near the surface and remained constant over time (Fig. 2). Both these results suggest that aerosol settling within the snowpack is not a major vector of Hg from the first snow stratum to the bottom of the snowpack. Furthermore, settling of aerosols in general within the snow pack does not seem to be significant since concentrations of major elements (cations and anions) did not decrease systematically in the first snow stratum with time, contrarily to Hg (Fig. 3). Rather, Hg loss from snow is likely due to a snow-to-air Hg transfer.

#### *Photo-induced reduction of Hg in snow*

Photo-induced reduction of Hg(II) to volatile Hg<sup>0</sup> could be a process whereby some of the Hg leaves the snowpack. We conducted laboratory experiments where water from melted snow was exposed to UV-B radiation in an incubator at 17°C. We observed a statistically significant increase in Hg<sup>0</sup> levels with time of exposure to the UV lamp (Fig. 4a). After the initial increase, Hg<sup>0</sup> concentrations reached a plateau due to the exhaustion of photoreducible Hg(II) or of

reductants, or to a balance between Hg oxidation and reduction reactions. No significant change in Hg<sup>0</sup> concentrations was observed in dark bottles, therefore indicating that the process is photochemical, either photolytic or photolytically driven. Laboratory investigation of reaction kinetics of Hg in the atmosphere (Lin and Pehkonen, 1999) has already shown the potential importance of Hg reduction. Also, photo-induced Hg(II) reduction has been observed in a variety of natural freshwaters (Amyot et al., 1997; Krabbenhoft et al., 1998; Zhang and Lindberg, 2001).

*In situ* exposure of solid snow to the sun at -10°C in 1-L transparent Teflon bottles (Fig. 4b) also showed a photo-induced reduction of Hg<sup>0</sup> and yielded similar results as the experiment using snowmelt. However, instead of reaching a plateau, Hg<sup>0</sup> levels increased linearly with sun exposure time. The absence of plateau could be caused by insufficient sunlight intensity or by differences in temperature between the two incubation experiments (17°C *versus* -10°C) (implying slower kinetics). The incubation of solid snow possibly underestimated the photoproduction of Hg<sup>0</sup> because, once produced, some volatile Hg<sup>0</sup> could be transferred from snow to the pores between snow crystals inside the bottle during the incubation. Additional Hg<sup>0</sup> could have left the snow for the headspace when the snow was thawed and when the melt water was poured into the bubbler for Hg<sup>0</sup> analysis. In this experiment, we can assume that the photo-induced reduction is abiotic since the temperature never increased above -10°C and no water droplet was formed in the incubated bottles. Under these conditions, the presence of active bacteria and algae in snow is unlikely (Hoham and Duval, 2001).

To assess if Hg(II) photo-induced reduction was limited by the amount of reductants or of photoreducible Hg, we spiked melted snow with 0.25 and 1 nM of Hg(II) (Fig. 4c and d). We observed a plateau at higher Hg(II) levels (1 nM) and not at lower Hg levels (0.25 nM). These

results suggest that the Hg(II) photo-induced reduction is limited by the amount of reductants rather than of photoreducible Hg substrate, since a plateau was observed at higher Hg(II) levels. Also, in this particular snowmelt, the observed plateau could not be explained by a balance between Hg<sup>0</sup> reduction and Hg(II) oxidation, since little oxidation was observed after such a short incubation period (Fig. 4e).

Photo-induced Hg(II) reduction has the potential to be an important mechanism for total Hg removal from snow since the reduction rate could account for most of the observed total Hg loss in fresh surface snow deposited for one day. Solid snow incubated under the sun yielded a preliminary Hg(II) reduction rate of 1.6 pM·h<sup>-1</sup> assuming: i) a pseudo zero-order kinetics, and ii) a photolytic reduction (occurring under light only) rather than a photolytically driven one (where the reduction could continue in the dark). From this rate, we calculated that approximately 15 pM of Hg<sup>0</sup> is photo-produced within one day (for an average illumination time of 9.6 h for this time of year and latitude) and could be lost from the snowpack, assuming a complete volatilization of the photo-produced Hg<sup>0</sup>. The calculated rate of Hg loss due to Hg(II) reduction (15 pM·day<sup>-1</sup>) could explain by itself the observed total Hg loss of 14 pM·day<sup>-1</sup>, calculated as the difference between mean total Hg concentrations in fresh surface snow (27 pM) *versus* surface snow deposited for at least 24 h (13 pM).

We hypothesize that Hg<sup>0</sup> produced by photo-induced reduction is rapidly lost from snow to the overlying air because wind is reported to move easily through snowpacks (Albert and Hardy, 1995). Furthermore, we measured similar Hg<sup>0</sup> concentrations in all snow samples, regardless of total Hg levels suggesting a rapid partitioning of Hg<sup>0</sup> between the snow and the air compartment. Poissant (2002) observed a daily flux cycle of Hg<sup>0</sup> above a snow pack deposited on soil in a remote area. This flux could be caused by such rapid Hg(II) photo-induced reduction

during the day and subsequent volatilization. However, one could argue that the flux could come from the soil and not the snowpack, since daily fluxes of Hg have been reported over bare soils (Poissant, 2002).

### *Implication of results*

In current regional Hg models or budgets, Hg measured in fresh snow is sometimes considered to be indicative of the amount of Hg that will be incorporated in the underlying soil or water body following snow melt (Gustin et al., 1999). Our results imply that this procedure could be biased since Hg levels do not seem to be stable through time within snowpacks. Assuming temporally stable Hg levels in snowpacks could overestimate the total amount of Hg available during spring and the role of the atmosphere as a net source of Hg to watersheds. The apparent dynamic nature of Hg also suggests that Hg levels measured in snow cores or perhaps ice cores (Vandal et al., 1993; Boutron et al., 1998; Capelli et al., 1998) may not be used directly to assess ambient Hg levels. Direct extrapolation from snow cores could underestimate past ambient Hg levels. Furthermore, the possible photo-induced reduction of Hg(II) to Hg<sup>0</sup> in surface snow could alter the fate of Hg during Hg depletion events observed in the Arctic (Schroeder et al., 1998). The observed oxidation of Hg<sup>0</sup> to Hg(II) in the Arctic atmosphere could cause an increase of weakly complexed Hg(II) within the snowpack potentially available for photo-induced reduction, resulting in peaks of snow-to-air fluxes of Hg<sup>0</sup>. Hg(II) deposited on snow could be rapidly reemitted instead of being accumulated throughout the winter and made available for the aquatic food chain at snowmelt.

## Acknowledgments

We thank three anonymous reviewers, Marie-Renée Doyon for her help in the laboratory, Gerald Jones for his help on snow chemistry and André Laroche for providing us complete meteorological data. We also thank Jean-Pierre Moreau and André Vachon from the suburban park of Sainte-Foy (Québec, Canada). This research was funded by an NSERC (National Sciences and Engineering Research Council of Canada) scholarship to J.D.L., and by an NSERC, NSERC strategic for the project METAALICUS (Mercury Experiment to Assess Atmospheric Loading in Canada in the United States), NSERC-COMERN (Collaborative Mercury Research Network), FCAR (Fonds de formation de chercheurs et l'aide à la recherche), and CFI (Canadian Foundation for Innovation) grants to M.A.

## Literature Cited

- Albert, M.R. et J.P. Hardy 1995. Ventilation experiments in a seasonal snow cover. In:  
Biogeochemistry of seasonally-covered catchments. IAHS Publ. 228: 41-49.
- Amyot, M., G. Mierle, D.R.S. Lean, and D.J. McQueen 1997. Effect of solar radiation of the  
formation of dissolved gaseous mercury in temperate lakes. Geochim. Cosmochim. Acta  
61: 975-987.
- Balogh, S.J., M.L. Meyer, N.C. Hansen, J.F. Moncrief, and S.C. Gupta 2000. Transport of  
mercury from a cultivated field during snowmelt. J. Environ. Quality 29: 871-874.
- Boutron, C.F., G.M. Vandal, W.F. Fitzgerald, and C.P. Ferrari 1998. A forty year record of  
mercury in central Greenland snow. Geophys. Res. Lett. 25: 3315-3318.
- Capelli, R., Minganti, V., Chiarini, C., and R. De Pellegrini 1998. Mercury in snow layers from  
Antarctica. Intern. J. Environ. Anal. Chem. 7: 289-296.

- Colbeck, S., E. Akitaya, R. Armstrong, H. Gubler, J. Lafeuille, K. Lied, D. McClung, and E. Morris (eds) 1990. The international classification for seasonal snow on the ground: International Commission of Snow and Ice of the International Association of the Scientific Hydrology and the International Glaciological Society, 23 p.
- Fitzgerald, W.H., R.P. Mason, and G.M. Vandal 1991. Atmospheric cycling and air-water exchange of mercury over mid-continental lacustrine regions. *Water Air Soil Pollut.* 56: 745-767.
- Gustin, M.S., S. Lindberg, F. Marsik, A. Casimir, R. Ebinghaus, G. Edwards, C. Hubble-Fitzgerald, R. Kemp, H. Kock, T. Leonard, J. London, M. Majewski, C. Montecinos, J. Owens, M. Pilote, L. Poissant, P. Rasmussen, F. Schaedlich, D. Schneeberger, W. Schroeder, J. Sommar, R. Turner, A. Vette, D. Wallschlaeger, Z. Xiao, and H. Zhang 1999. Nevada STORMS project: Measurement of mercury emissions from naturally enriched surfaces. *Journal of Geophysical Research* 104: 21,831-21,844.
- Hoham, R.W. and B. Duval 2001. Microbial ecology of snow and freshwater ice with emphasis on snow algae. p. 168-228. *In* [eds.], G.H. Jones, J.W. Pomeroy, D.A. Walker, and R.W. Hoham *Snow Ecology*. Cambridge University Press, UK.
- Krabbenhoft, D.P., J.P. Hurley, M.L. Olson, and L.B. Cleckner 1998. Diel variability of mercury phase and species distributions in the Florida Everglades. *Biogeochem.* 40: 311-325.
- Lalonde, J.D., M. Amyot, A.M. Kraepiel, and F.M.M. Morel 2001. Photooxidation of Hg(0) in artificial and natural waters. *Environ. Sci. Technol.* 35: 1367-1372.
- Lamborg, C.H., W.F. Fitzgerald, G.M. Vandal, and K.R. Rolflhus 1995. Atmospheric mercury in northern Wisconsin: sources and species. *Water Air Soil Pollut.* 80: 189-198.

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

*Environ.* 33: 2067-2079.

Lindberg, S. E., Brooks, S., Lin, C. J., Meyers, T. P., and L. Chambers 2000. The Barrow Arctic Mercury Study (BAMS): Recent Measurements of the Production of Reactive Gaseous Mercury during Mercury Depletion Events at Point Barrow, Alaska. International Conference on Heavy Metals in the Environment.

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

Poissant, L. 2002. Les échanges surface-atmosphère du mercure gazeux dans l'écosystème lac Ontario/fleuve Saint-Laurent. *Revue Sci. Eau* manuscript accepted.

Poissant, L. and A. Casimir 1998. Water-air and soil-air exchange rate of total gaseous mercury measured at background sites. *Atmos. Environ.* 32: 883-893.

Scherbatkoy, T., J.M. Burke, A. Rea, and G.J. Keeler 1997. Atmospheric mercury deposition and cycling in the Lake Champlain basin of Vermont. p. 245-258. In [ed.], J.E. Baker Atmospheric Deposition of Contaminants to the Great Lakes and Coastal Waters, Special Publication Series, SETAC Press, Pensacola, FL.

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

Sheppard, D.S., J.E. Patterson, and M.K. McAdam 1991. Mercury content of Antarctica ice and snow: further results. *Atmos. Environ.* 25A: 1657-1660.

Sokal, R.R. and F.J. Rohlf. *Biometry*. 1995. New York, W.H. Freeman and Company.

- Vandal, G.M., W.F. Fitzgerald, C.F. Boutron, and J.P. Candelone 1993. Variations in mercury deposition to Antarctica over the past 34 000 years. *Nature* 362: 621-623.
- Zhang, H. and S.E. Lindberg 2001. Sunlight and Iron(III)-induced photochemical production of dissolved gaseous mercury in freshwater. *Environ. Sci. Technol.* 35: 928-935.

Table 1. Physical characteristics of three snow strata on the frozen Big lake of the suburban park of Sainte-Foy (QC, Canada) observed on the 17<sup>th</sup> and 18<sup>th</sup> of january 2001. The grain shape was determined according to the International Classification for Seasonal Snow on the Ground (Colbeck et al., 1990).

Snow stratum	Temperature (°C)	Liquid water			Thickness (cm)		
		content (% by volume)	Grain shape	Grain size (mm)			
<i>x ± s.d.</i>							
<i>17 January 2001</i>							
Surface snow	-10	0.15 ± 0.01	Dendritic	3	8		
2 <sup>nd</sup> stratum	-7	0.29 ± 0.01	Layered crystals	2	10		
3 <sup>rd</sup> stratum	-4	0.26 ± 0.01	Layered crystals	5+	7		
<i>18 January 2001</i>							
Surface snow	-14	0.19 ± 0.01	Rounded	3	6		
2 <sup>nd</sup> stratum	-6	0.29 ± 0.01	Layered crystals	2	7		
3 <sup>rd</sup> stratum	-4	0.26 ± 0.01	Layered crystals	5+	8		

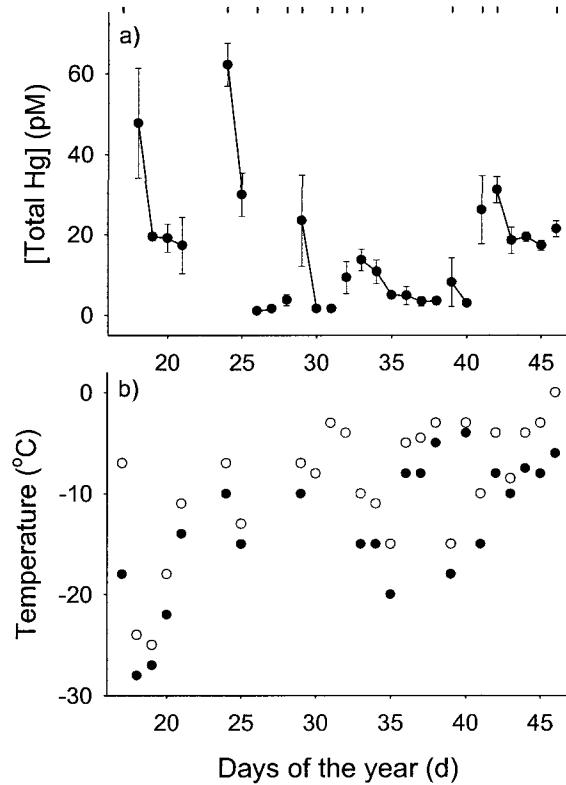


Figure 1. a) Temporal variations of total Hg concentrations in surface snow on a frozen lake of the suburban park of Sainte-Foy (Québec, Canada). The error bars represent the standard deviation of five samples and the vertical tick marks at the top represent a snow episode, each curve representing the evolution of Hg concentration for a particular snow episode. b) Temperature profiles in air (closed circles) and snow at 10 cm in the snowpack (open circles).

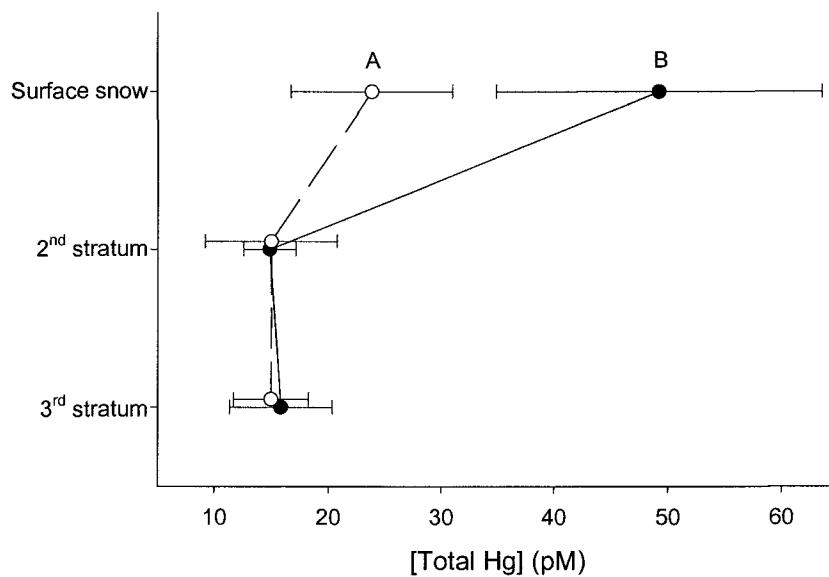


Figure 2. Mean total Hg concentrations measured in three deposited snow strata on a frozen lake of the suburban park of Sainte-Foy (QC, Canada) sampled on the 17<sup>th</sup> (closed circles) and 18<sup>th</sup> day (open circles) of 2001. The total depths of the snowpacks were 21 cm and 18 cm for the 17<sup>th</sup> and 18<sup>th</sup> day respectively. Note the significant difference between Hg concentrations in surface snow within 24 h as indicated by the different letters ( $p<0.05$  of a Mann-Witney U test). The error bars represent the standard deviation of four samples.

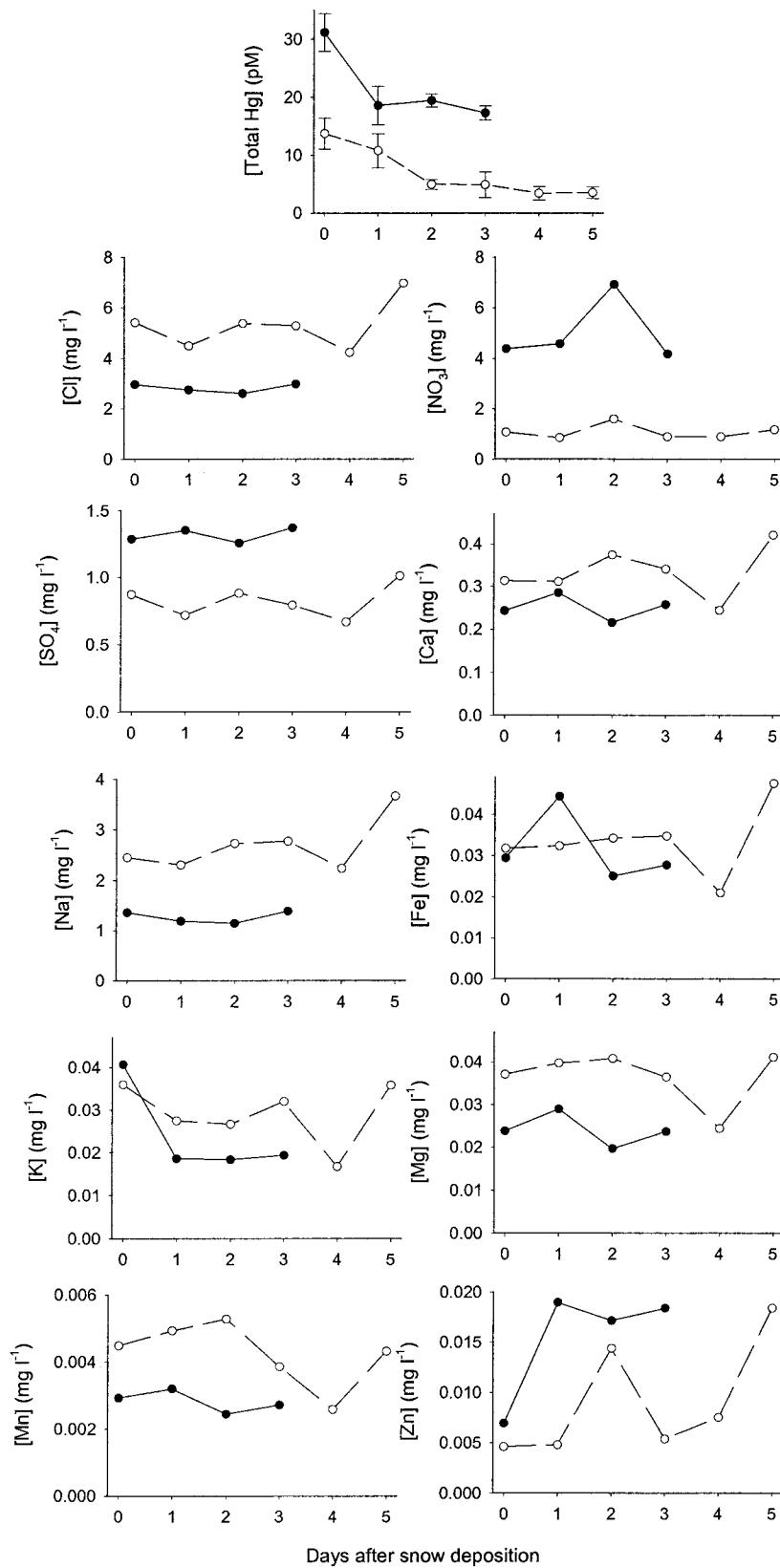


Figure 3. Temporal changes in concentrations of Hg and major ions in surface snow following two snowfalls on a frozen lake (Sainte-Foy, Quebec). The two snow episodes span from the 33<sup>rd</sup> to the 38<sup>th</sup> (open circles) and from the 42<sup>nd</sup> and 45<sup>th</sup> day of 2000 (closed circles).

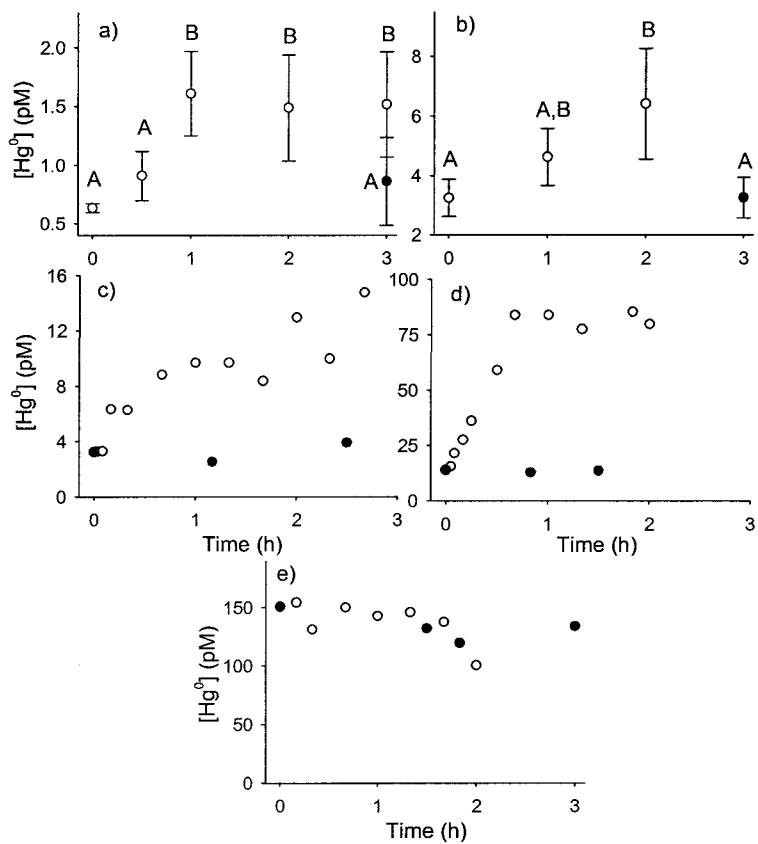


Figure 4. Evolution of  $\text{Hg}^0_{(\text{aq})}$  concentrations in snow incubated in clear (open circles) and dark (dark circles) reaction vessels in, a) snowmelt sampled from the suburban park of Sainte-Foy (Quebec) incubated under a UV lamp at  $17^\circ\text{C}$ , and in b) fresh solid snow sampled from the Forest Montmorency (Quebec) incubated under the sun at  $-10^\circ\text{C}$ . Evolution of  $\text{Hg}^0_{(\text{aq})}$  concentrations in snowmelt samples from the suburban park of Sainte-Foy incubated under a UV lamp at  $17^\circ\text{C}$  in clear (open circles) and dark (closed circles) reaction vessels and spiked with c) 0.25 nM of  $\text{Hg}^{(\text{II})}$ , d) 1 nM of  $\text{Hg}^{(\text{II})}$  or with e) 0.15 nM  $\text{Hg}^0_{(\text{aq})}$ . A Kruskall-Wallis test was performed in Fig.4 a and b to discern significant differences between treatments as outlined by different letters.



## Chapitre 5

Photo-induced Hg(II) reduction in snow from the remote and temperate  
Experimental Lakes Area (Ontario, Canada)

Janick D. Lalonde<sup>1</sup>, Marc Amyot<sup>1,2</sup>, Marie-Renée Doyon<sup>1</sup> and Jean-Christian Auclair<sup>1</sup>

<sup>1</sup>INRS-Eau, Université du Québec, 2800 Einstein, CP 7500 Sainte-Foy (Québec), G1V 4C7  
Canada

<sup>2</sup>Département des sciences biologiques, Université de Montréal, C.P. 6128, Montréal, QC, H3C  
3J7, Canada

Manuscript accepted for publication to the Journal of Geophysical Research-Atmospheres on  
March 14<sup>th</sup> 2002

## Résumé

Nous rapportons ici, un transfert neige/air de Hg d'un couvert neigeux provenant de la région éloignée et tempérée des Experimental Lakes Area (Ontario, Canada). Nous avons observé une perte de plus de 40% du Hg total présent dans la neige de surface en 24 h de la chute de neige. Les profils stratigraphiques de Hg total démontrent une diminution des concentrations en Hg total avec la profondeur de diverses strates du couvert neigeux suggérant un transfert neige/air et non neige/sol de Hg. Ces résultats confirment les observations faites dans une région suburbaine (Sainte-Foy, Québec, Canada) qui reçoit des dépôts plus importants de Hg possiblement différemment associé chimiquement. Le phénomène de perte de Hg dans la neige s'étend donc géographiquement pour inclure les régions éloignées. Nous émettons l'hypothèse que la perte de Hg est causée par une réduction photoinduite du Hg(II) dans la neige et par une volatilisation subséquente du Hg<sup>0</sup> produit. Deux spectres d'action polychromatique de la réduction du Hg(II) dans la neige ont démontré que la réaction est surtout médiée par l'irradiation des UV-B et non le visible ou les UV-A. En plus de la réduction du Hg(II) dans la neige, nous avons observé l'oxydation du Hg<sup>0</sup> dans des échantillons de neige avec ajouts de Cl<sup>-</sup>. L'oxydation du Hg<sup>0</sup> pourrait limiter la perte de Hg des couverts neigeux des régions polaires ou circumpolaires où les concentrations en Cl<sup>-</sup> sont élevées en réduisant l'importance de la réduction en Hg(II) et le transfert neige/air de Hg. Par contre, dans les régions sous faible influence marine, les budgets régionaux de Hg devraient considérer la possibilité de perte de Hg dans la neige avec son vieillissement. De plus, les études qui utilisent les carottes de glace pour répertorier les dépôts de Hg historiques devraient considérer l'irradiation solaire historique pour extrapoler les concentrations en Hg atmosphérique historiques des carottes de glace.

## Abstract

This paper reports a net snow-to-air Hg transfer from the remote and temperate Experimental Lakes Area (Ontario, Canada). More than 40% loss of total Hg concentration was observed in surface snow within 24h of its deposition on the ground. Stratigraphic profiles of total Hg in various snowpacks demonstrated a systematic decrease in total Hg concentration with snow depth pointing to snow-to-air Hg transfer and not snow-to-ground transfer. These results confirm observations made in a suburban area (Sainte-Foy, Quebec, Canada) receiving higher atmospheric deposition of Hg perhaps differently associated chemically. The occurrence of this phenomenon is therefore extended geographically to include snow from pristine regions. It is hypothesized that the loss of Hg is caused by a sunlight-initiated Hg(II) reduction in snow and subsequent gas transfer of Hg<sup>0</sup> to the atmosphere. Polychromatic action spectra demonstrated that Hg(II) reduction in snow was mostly mediated by UV-B irradiation and not visible, or UV-A wavelengths. In addition to Hg(II) reduction in snow, we observed Hg<sup>0</sup> oxidation in snow samples spiked with Cl<sup>-</sup>. Hg<sup>0</sup> oxidation could limit the potential for Hg loss from snowpacks from coastal polar or sub-polar regions (where snow often contains high chloride levels) by competing with Hg(II) reduction and slowing the snow-to-air Hg transfer. However, in regions under minimal marine influences, watershed budgets of Hg should consider the possibility of Hg loss from snow with time of deposition on the ground. Also, snow core studies should consider historic sunlight irradiation if extrapolation from snow cores are desired to estimate past ambient Hg levels.

## Introduction

Recent studies have shown that snowpacks are not inert reservoirs of compounds but rather are sites of photochemical reactions that alter the composition of both snow and the overlying atmosphere. The snowpack was observed to emit gases such as formaldehyde (Summer and Shepson, 1999),  $\text{NO}_x$  ( $\text{NO} + \text{NO}_2$ ) (Honrath et al., 2000) and  $\text{NO}_y$  (total reactive nitrogen oxides) (Weller et al., 1999). One of the current hypotheses for the formation of these gases involves ultra-violet (UV) and possibly cosmic radiation impacting snow (Summer and Shepson, 1999; Honrath et al., 2000). A strong correlation between  $\text{NO}_x$  and UV fluxes incident on snow was observed in Greenland (Honrath et al., 1999) and Antarctica (Jones et al., 2000). The proposed mechanism is the photolysis of  $\text{NO}_3^-$  (nitrate) producing  $\text{NO}_{2(g)}$  and  $\text{O}^-$  (Honrath et al., 1999; 2000).

Snow cover is a major reservoir of atmospheric pollutants in the hydrologic cycle of boreal and polar ecosystems. Among these pollutants, Hg is of particular interest since it is one of the most highly bioconcentrated trace metals in the food chain. Is Hg remobilized from snow and is its speciation also affected by photochemical processes? A recent study demonstrated that Hg concentration in snow decreased with time of deposition on the ground (Lalonde et al., 2002). It was hypothesized that the loss was caused by a photo-induced reduction of Hg(II) to volatile  $\text{Hg}^0$  and its subsequent volatilization from the snowpack. This study was conducted in a suburban area where Hg levels in freshly fallen snow are usually higher and may have different chemical association than snow from pristine regions. The importance of Hg loss from remote temperate snow packs is unknown although snow-to-air fluxes have been observed above a rural soil (Poissant, 2002). A better understanding of Hg (photo)redox cycles in snow is necessary for

estimating the amount of Hg that will be available for export from the drainage basin to a given water system during snowmelt.

Very little is known about the reaction mechanism of Hg(II) reduction in snow and about the action spectrum of this reaction. In a low dissolved organic matter lake, ultra-violet (UV) radiation was responsible for most of the reduction of Hg(II) (Amyot et al., 1997a). The relative energy of the different sunlight wavelengths will influence the depth of penetration and rate at which Hg(II) can be reduced within a snowpack. A UV mediated reduction of Hg(II) in snow would occur down to a shallower depth than a Hg(II) reduction induced by visible light (King and Simpson, 2001). Moreover, it would be useful to know if the reaction is photolytic or photolytically initiated. A photolytic reaction necessitates a continuous source of photons while a photolytically initiated reaction needs a pulse of photons to start the reaction and can continue in the dark (at night or under a freshly fallen stratum of snow).

In addition to Hg(II) reduction, the opposite reaction, Hg<sup>0</sup> oxidation was reported in seawater (Mason et al., 2001), in brackish water ( $k=0.5\text{-}0.9\text{ h}^{-1}$  assuming a first-order kinetics) (Lalonde et al., 2001) and to a lesser extent in freshwater ( $k=0.1\text{-}0.3\text{ h}^{-1}$ ) (Amyot et al., 1997b; Lalonde et al., 2001; Zhang and Lindberg, 2001). The rate of the reaction in surface water varied with sampling locations and increased with chloride ion concentrations (Amyot et al., 1997b; Lalonde et al., 2001). Hg<sup>0</sup> oxidation was also invoked to explain the massive Hg depletion events in the marine boundary layer of the Arctic atmosphere during polar sunrise (Schroeder et al., 1998; Lu et al., 2001). Hg<sup>0</sup> oxidation was not observed in snowmelt spiked with Hg<sup>0</sup><sub>(aq)</sub> originating from ‘aged’ snow sampled in a suburban region (Lalonde et al., 2002). The possible limiting factors of Hg<sup>0</sup> oxidation on Hg(II) reduction in various snow types should still be verified, in particular with respect to chloride ion content.

The goal of this study was to assess if there was a net loss of Hg from snow with time of snow deposition on the ground in the remote Experimental Lakes Area (ELA, north-western Ontario, Canada) and to investigate the role of Hg redox reactions on snow-to-air Hg transfer. Particularly, we confirmed the previously observed photo-induced Hg(II) reduction in snow, evaluated the relative importance of UV-B, UV-A and visible light on Hg(II) reduction in snow and determined if the reaction was photolytic or photolytically initiated. We also explored Hg<sup>0</sup> oxidation as a concurrent limiting reaction of Hg(II) reduction in snow.

## Methods

### *Sampling sites, snow collection and ancillary data collection*

We collected deposited snow samples in the Experimental Lakes Area (ELA) in northwestern Ontario, Canada (93°30'-94°00'W, 49°30'-49°45'N). Our main sampling site was in the middle of lake 240 to avoid contamination by soil and vegetation. ELA is a remote location that receives total Hg precipitation at a lower rate than industrialized regions of North America and Scandinavia (St. Louis et al., 1995). Sampling was conducted during February 2001. Lake 240 is surrounded by a mixed boreal forest predominately composed of 5-m tall jack pine (*Pinus banksiana*) regenerated after a forest fire in 1980. Two additional sampling sites were used to assess the influence of soil or vegetation, the first site on the north island of Lake 240 and second site at 20 m northeast of that island. Lake 240 was chosen for its easy access and because it is situated generally upwind from ELA's installations. This area receives an average of 21.3 mm of snow for the month of February (pers. com. Ken Beaty, Freshwater Institute, Winnipeg, MB, Canada).

All materials used for Hg sampling were acid-cleaned in the laboratory immediately prior to deployment in the field by completely submerging the material in an acid bath (HNO<sub>3</sub> 45% and HCl 5% v/v) for 24 h. Snow was sampled upwind using 1 l Teflon bottles and a Teflon shovel and wearing powder-free latex gloves and clean room clothing. The cleanliness of our sampling techniques was assessed with ten field blanks for both Hg<sup>0</sup>(aq) and total Hg. The field blanks were prepared by filling the Teflon bottles with ultrapure water (~18 MΩ·cm<sup>-1</sup>). The bottles were brought to the field, where they were opened, put in contact with the Teflon shovel and then closed and stored in a cooler for an hour. Ultrapure water directly taken from the tap and field blanks contained similar total Hg ( $0.88 \pm 0.15$  and  $0.81 \pm 0.16$  pM respectively) and Hg<sup>0</sup> concentrations ( $0.98 \pm 0.07$  and  $0.74 \pm 0.09$  pM respectively).

To assess the behavior of Hg in snow we collected five snow samples of the first snow stratum of Lake 240 on a daily basis from the 34th to the 48th day of 2000. Red flags were installed on the lake around our sampling sites to locate them from day to day, pushing them further upwind each day to avoid snow contamination from the sampling of the previous days. To assess if Hg in surface snow was moving towards the atmosphere or the ground we measured total Hg concentrations within different snow strata in three locations: on lake 240, on the north island of lake 240 and at the northeast of the island. The snow strata were identified by doing snow cover profiles (Colbeck et al., 1990).

In parallel with snow sampling for Hg measurements, we measured pH of the snow, snow depth, snow density, air temperature and snow temperature (at 10 cm below the surface). An effort was also made to determine the snow shape and metamorphosis state of the crystals using the International Classification for Seasonal Snow on the Ground (Colbeck et al., 1990). In addition, snow samples were taken to quantify major cations and anions. We measured Ca, K,

Na, Fe, Mg, Mn, and Zn using a flame atomic absorption spectrophotometer (Varian SpectrAA-20), and Cl<sup>-</sup>, NO<sub>3</sub><sup>-</sup> and SO<sub>4</sub><sup>2-</sup> by ion chromatography (Dionex AutoIon, system DX300).

#### *Incubation experiments and preparation of solutions*

We conducted photo-induced Hg(II) reduction experiments by incubating freshly sampled snow in 1 l Teflon bottles under the sun. At least four snow samples were incubated for each treatment and incubation time. In order to identify the wavelength bands of interest for Hg (II) reduction, bottles were either unwrapped letting through most UV rays as well as visible light (Amyot et al., 1994), wrapped in mylar (no UV-B treatment), in UV Lee filter model 226 (no UV-A and UV-B treatment) or in aluminium foil (dark treatment). Sunlight intensity was measured using a field spectroradiometer (Fieldspec VNIR, Analytical Spectral Devices, Boulder, Co, USA).

To observe Hg<sup>0</sup> oxidation in snowmelt water, we spiked snowmelt samples with Hg<sup>0</sup><sub>(aq)</sub> and incubated the samples immediately after the spike at 17°C on a flat dark surface at 30 cm from a UV neon lamp (FS20T12- UV-B medical lamp, USA) in transparent Teflon tubes (60 ml, Savillex Co., Minnetonka, USA) and in Teflon tubes wrapped in aluminium foil (dark treatment). No headspace was present within the incubation tubes in order to prevent loss of Hg<sup>0</sup> by volatilization to the headspace. UV-B intensities measured by ferrioxalate actinometry (Murov and Dekker, 1973) varied slightly with tube position, ( $4.29 \pm 0.96 \mu\text{E} \cdot \text{m}^{-2} \cdot \text{s}^{-1}$ ), and represented approximately 55% of midday UV-B intensity in July at our latitude (46°49'N; Lalonde et al., 2001).

Solutions of Hg<sup>0</sup><sub>(aq)</sub> were prepared by bubbling Milli-Q water with a N<sub>2</sub> gas flow of approximately 1 l·min<sup>-1</sup> containing Hg<sup>0</sup>. Hg<sup>0</sup> was incorporated into the gas by letting it flow over a drop of liquid Hg (99.9999% Hg, reagent ACS, Aldrich, Milwaukee, U.S.A.) placed at the

bottom of a U-shaped glass tube. The concentrations of  $\text{Hg}^0_{(\text{aq})}$  obtained by this method were  $90 \pm 40 \text{ nM}$ . This solution was then used to spike the water sample with  $\text{Hg}^0_{(\text{aq})}$ . Final Hg concentrations varied from 0.2 to 2.0 nM.

The role of chloride ions on Hg(II) reduction and  $\text{Hg}^0$  oxidation was studied by dissolving chloride ions in two forms, NaCl and KCl in snowmelt and by mixing these same salts in solid snow prior to incubation. A final concentration of approximately 0.01 mol of  $\text{Cl}^-$  per l of snowmelt was obtained for these experiments.

#### *Total Hg and $\text{Hg}^0$ analysis*

We thawed snow samples in a dark cooler filled with warm water. The samples were removed before the snow was completely melted and were transferred to a second cool and dark cooler before analysis. This method allowed us to thaw the samples within one hour and measure total Hg and  $\text{Hg}^0$  levels within a few hours from sampling. The rapid measurement of total Hg and  $\text{Hg}^0$  is important since Hg(II) was observed to adsorb rapidly to the Teflon walls of sampling bottles (Lalonde et al., 2001) and because  $\text{Hg}^0$  could be lost to the headspace of the bottle (the snowmelt occupying 10 to 35% of the total volume of sampling bottles). A comparison between  $\text{Hg}^0$  and total Hg concentrations revealed that the levels were not significantly different for samples that were allowed to thaw at room temperature as compared to our accelerated thawing ( $0.15 \pm 0.05$  versus  $0.12 \pm 0.06 \text{ pM}$  for  $\text{Hg}^0$  and  $6.7 \pm 1.4$  versus  $5.3 \pm 1.8 \text{ pM}$  for total Hg respectively).

Total Hg concentration in snowmelt samples was quantified by gas-phase atomic fluorescence spectrometry using a Tekran® Model 2500 within a few hours of sampling. Hg in unfiltered and non-acidified samples was reduced using 1%  $\text{NaBH}_4$  (w/v) and 4 M  $\text{NaOH}$ .

Approximately 100 ml of snowmelt was decanted into a glass bubbler (250 ml) and purged for 20 min with zero air generated by a Tekran® Model 1100 additionally stripped of Hg<sup>0</sup> by passage over a gold filter, at a flow rate of ~ 1 l·min<sup>-1</sup>. The gas stream coming out of the bubbler was dried with a soda lime trap. Hg compounds volatilized by purging were trapped on a gold wire trap (Brooks Rand Ltd, Seattle, U.S.A.). The gold trap was then desorbed by pyrolysis at a flow rate of 60 ml·min<sup>-1</sup>. The working detection limit of this method was calculated as 0.19 pM or three times the standard deviation of 10 blanks.

Hg<sup>0</sup><sub>(aq)</sub> levels were analyzed in snowmelt by gas-phase atomic fluorescence spectrometry using a Tekran® Model 2537A (Lindberg et al., 2000). The method uses the 1.5 lpm flow of the Hg analyzer to purge and analyze discrete snowmelt samples, generating near real time (5 min) data on Hg<sup>0</sup><sub>(aq)</sub> in samples and blanks. 100 to 350 ml were decanted into a 500 ml glass bubbler and purged from 10 to 20 min using zero air generated by a Tekran Model 1100. The gas stream coming out of the bubbler was directed to the Hg analyzer where the volatile Hg was adsorbed onto gold traps. The traps were desorbed by pyrolysis every 5 min. The working detection limit of this method was calculated as <0.01 pM or three times the standard deviation of 10 system blanks. Once the snowmelt was completely purged of Hg<sup>0</sup>, system blanks gave a zero reading for >95% of the approximate 400 samples processed. It should be noted that these low blanks were obtained when the glass bubbler was acid-rinsed with HNO<sub>3</sub> 5% v/v between each sample. Higher Hg<sup>0</sup> levels were first obtained when snowmelt samples exposed to the sun were introduced in the bubbler without a prior acid rinse. We hypothesized that these high levels were due to the reduction of Hg(II) previously adsorbed to the walls of the bubbler by the photo-produced reductants of the new sample. Similarly, high Hg<sup>0</sup> levels were first obtained when the incubation bottles exposed to the sun were not recently acid-cleaned.

We inter-calibrated the Tekran 2500 with which we measured total Hg levels with the Tekran 2537A system with which we measured  $\text{Hg}^0_{(\text{aq})}$  in snowmelt to verify if we could compare absolute Hg levels obtained by both methods. First, the instruments were calibrated separately in the field by manual injection of known amounts of gaseous Hg. Then, we inter-calibrated the instruments by i) injecting standard solutions of  $\text{Hg}^0_{(\text{aq})}$  in the bubblers of both systems and by ii) analyzing ten snow sample replicates for  $\text{Hg}^0_{(\text{aq})}$ , five using the Tekran 2500 and five using the Tekran 2537A. The slope of the regression between  $\text{Hg}^0$  concentrations in standard solutions measured by these two methods was not significantly different from one (slope=1.04 ± 0.04,  $r^2=0.997$ , t-test result: p<0.0001; Figure 1). Moreover, similar  $\text{Hg}^0$  levels in snowmelt replicates were obtained with both techniques (inset of Figure 1). These results insure that we can compare the absolute  $\text{Hg}^0$  concentration quantified with the Tekran 2537A with total Hg levels of replicate snowmelt samples quantified with the Tekran 2500.

#### *Statistical analysis*

Mean total Hg concentrations in snow between days of deposition on the ground (fresh deposited *versus* one day old snow) for each snow episode or averaged over all snow episodes were tested for significant differences using paired t-tests (Sokal and Rohlf, 1995). Mean photo-induced  $\text{Hg}^0$  production between multiple experimental treatments (varying light regimes or salt additions) were tested for significant differences using the parametric one-way analysis of variance (Sokal and Rohlf, 1995).  $\text{Hg}^0$  concentration was set as the dependent variable and was log-transformed to validate the assumptions of the analysis of variance (normality of residuals and homoscedasticity). Multiple mean Hg concentrations comparisons were done using the Tukey correction (Sokal and Rohlf, 1995). The null hypothesis was rejected when p<0.05. All analyses

were performed using SYSTAT® version 10.01 software package for Windows® (SPSS Inc, Chicago, IL, USA).

## Results and Discussion

### *Evidence of snow-to-air Hg transfer*

Total Hg concentrations in surface snow (the first snow stratum) sampled above Lake 240 from ELA (north-western Ontario) ranged from  $2.56 \pm 0.28$  to  $11.5 \pm 1.96$  pM (Figure 2a). Amongst our surface snow data, total Hg levels in freshly fallen snow (snow deposited for less than 24 h) are similar to those observed by St. Louis et al. (1995) at the same location (3.57 to 14.18 pM, n=30 compared to 4.75 to 13.6 pM, n=3 respectively).

Total Hg levels in surface snow decreased significantly within 24 h of deposition for four of the five snow episodes that we were able to monitor for at least two consecutive days (Figure 2a). Total Hg concentrations remained constant at ca 4 pM over three days for the fifth snow episode (days of the year 40 to 42; Figure 2a). In no instance did Hg levels increase with time of deposition. When pooling together data of all snow episodes, Hg concentrations for snow sampled within 24 h of its deposition was statistically significantly higher than Hg levels in snow more than one day old ( $7.08 \pm 2.58$  pM, n=30 and  $4.23 \pm 1.60$  pM, n=27 respectively; Figure 2b). As observed in the suburban area of Ste-Foy, Québec (Lalonde et al., 2002), Hg seems to disappear from the snowpack with time of deposition at ELA. This phenomenon therefore may be common in remote temperate areas and should be investigated in polar regions.

Depth profiles of Hg within snowpacks are consistent with the findings of Hg loss in surface snow. Total Hg concentrations were higher in surface snow and systematically decreased with depth at two locations above Lake 240 (close to and far from the shoreline) and

above soil (Figure 3a, b and c). Generally, Hg levels were  $5.09 \pm 1.66$  pM ( $n=19$ ) for surface snow when averaged for all locations and  $1.50 \pm 1.09$  pM ( $n=18$ ) in the bottom snow strata (closest to the ice or ground). Hg levels from these lowest snow strata correspond to the lower range of Hg levels observed in Antarctica (0.5 to 5 pM) (Sheppard et al., 1991; Vandal et al., 1993; Vandal et al., 1995; Capelli et al., 1998), the lowest Hg levels in snow reported in the literature. The observed depth profiles indicate that Hg is lost to the atmosphere and not deposited to the bottom of the snowpack on the ground or the ice. A snow-to-ground or snow-to-ice transfer would have yielded inversed depth profiles.

#### *Hg(II) reduction in snow*

Lalonde et al. (2002) hypothesized that Hg could be lost from snowpack due to sunlight induced reduction of Hg(II) to Hg<sup>0</sup> and subsequent volatilization of Hg<sup>0</sup> to the atmosphere. Here, we observed an increase in Hg<sup>0</sup> concentration with time in all snow samples from ELA incubated *in situ* under the sun at -14°C or colder (see Figure 4 as an example). After the initial increase, Hg<sup>0</sup> concentration reached a plateau due to the exhaustion of photoreducible Hg(II) or of reductants, or to an equilibrium between Hg oxidation and reduction reactions. No significant change in Hg<sup>0</sup> concentrations were observed in the dark treatments, indicating that the process is photochemical, either photolytic or photolytically initiated.

The lowest total Hg concentrations were observed in the deepest snow stratum on a frozen lake ( $0.96 \pm 0.48$  pM). No single snow sample contained lower total Hg concentration than our working detection limit of 0.19 pM. These lower Hg levels in snow could represent a refractory fraction that could be less photo-labile. We tested this hypothesis by incubating under the sun snow from different strata and monitoring Hg<sup>0</sup> production. We observed no systematic

trends in sunlight-induced Hg(II) reduction in snow from the various snow strata (Figure 5).

Snow from the 3<sup>rd</sup> stratum containing lower levels of total Hg (Figure 3) yielded similar Hg<sup>0</sup> concentration as surface snow containing higher Hg levels (Figure 5). These results suggest that the observed lower range of total Hg could decrease further and does not correspond, at least totally, to a refractory fraction of Hg. Perhaps the limiting factor in the disappearance of Hg in snow is sunlight penetration at depth. King and Simpson (2001) reported an e-folding depth (the depth of snow that attenuates diffuse radiation to 1/e or ~37%) of approximately 5 cm for UV-B in a uniform Arctic snowpack.

Two polychromatic action spectra revealed that Hg(II) reduction in snow was mostly mediated by UV-B rays: bottles kept in the dark or exposed to visible light or to visible light + UV-A did not yield Hg<sup>0</sup> levels statistically different from unexposed ones whereas bottles exposed to visible + UV-A + UV-B yielded Hg<sup>0</sup> levels 5 times higher (Figure 6a).

Furthermore, Hg(II) reduction in snow is a photolytically initiated reaction and is not a direct photolysis reaction. Hg<sup>0</sup> production in samples incubated in and out of the sun for a total of 0.66 h of a 3 h incubation experiment (three times 0.22 h of sunlight + 0.78 h of dark treatment or sunlight treatment III of Figure 6b) yielded similar Hg<sup>0</sup> levels than those incubated continuously under the sun for 3 h (sunlight treatment IV of Figure 6b). Both these treatments contained snow samples with significantly higher Hg<sup>0</sup> levels than those exposed continuously to sunlight for 0.66 h and analyzed right away (treatment II of Figure 6b). Therefore, we could speculate that Hg(II) reduction in snow is initiated by a UV-B pulse and could potentially continue in the dark up to a certain time. It is unlikely that the reaction would continue for long since low but significant photo-reducible Hg(II) concentrations were measured in aged bottom

snow stratum (Figure 5). Additional kinetics experiments are needed to determine how long after sunlight incubation the photo-induced Hg(II) reduction could continue.

### *Hg<sup>0</sup> oxidation in snow*

The rate of Hg<sup>0</sup> photooxidation in surface water was observed to be more important in seawater containing high chloride ion concentrations as compared to the same reaction in freshwater (Lalonde et al., 2001). In an attempt to explain the variability of Hg(II) reduction in snow within an incubation experiment by the opposite reaction, Hg<sup>0</sup> (photo)oxidation, we measured chloride ions in each snow sample analyzed for Hg<sup>0</sup>. Snow samples were separated in two classes representing the natural observed segregation in chloride ion concentrations, either [Cl<sup>-</sup>]=1.4-2.8 μM or [Cl<sup>-</sup>]=7.1-8.5 μM. We observed higher Hg<sup>0</sup> production in snow samples incubated under the sun containing lower [Cl<sup>-</sup>] as compared to those containing more Cl<sup>-</sup> (Figure 7a). To further test the potential influence of chloride ions on Hg(II) reduction in snow, we added chloride salts in the form of NaCl and KCl to snowmelt and solid snow prior to sunlight incubation. The added salt significantly suppressed reduction of Hg(II) in both snowmelt and solid snow exposed to natural sunlight (Figure 7b). Moreover, Hg<sup>0</sup> (photo)oxidation (as determined by a decrease in [Hg<sup>0</sup>]) in snowmelt samples incubated under a UV lamp for a short time (<1 h) went from non-significant as observed previously by Lalonde et al. (2002) to a statistically significant reaction with the addition of KCl to snowmelt (Figure 7c). These results suggest that Hg<sup>0</sup> oxidation could occur in snow containing sufficient Cl<sup>-</sup> which could explain, at least in part, variation of Hg<sup>0</sup> production in samples exposed to a particular sunlight intensity. Hg<sup>0</sup> oxidation should be investigated in snow containing marine aerosols with high [Cl<sup>-</sup>].

*Conclusions and implications on Hg cycling*

This paper reports a net snow-to-air Hg transfer from a remote and temperate snowpack confirming similar results obtained in a suburban area receiving higher atmospheric deposition of Hg (Lalonde et al., 2002) extending the geographical occurrence of this phenomenon to remote and perhaps polar regions. It is hypothesized that the loss of Hg is due to a UV-B-initiated Hg(II) reduction in snow and subsequent volatilization of Hg<sup>0</sup> from the snowpack to the atmosphere.

Watershed budgets of Hg should consider the possibility of Hg loss from snow with time of deposition on the ground. Total Hg concentrations from surface snow samples or from snow samples collected by an automated wet sampler should not necessarily be considered as a net input of Hg to terrestrial and aquatic systems. Such samples could overestimate total Hg available to the watershed at snowmelt since they were not allowed to be exposed to sunlight and perhaps loose some Hg to the atmosphere. Composite snow cores taken late in the season or snow samples from bottom snow strata are better suited to assess the role of snow as a vector for Hg to watershed. Even then, it should be noted that additional Hg loss could occur at snowmelt as we observed a significant photo-induced Hg(II) reduction in snowmelt. Also, snow core studies should perhaps consider Hg reactivity in snow by comparing the Hg signal with historic sunlight irradiation and the influence of marine aerosols ([Cl<sup>-</sup>] in snow) if extrapolation from snow cores are desired to estimate past ambient Hg levels.

In addition to Hg(II) reduction in snow, we also observed Hg<sup>0</sup> oxidation in snowmelt samples spiked with Cl<sup>-</sup>. This result raises questions on the potential of Hg loss in snowpacks from coastal polar or sub-polar regions where snow contains marine aerosols and therefore, Cl<sup>-</sup>. Hg<sup>0</sup> oxidation could compete with Hg(II) reduction and slow down Hg evasion. In particular,

snow receiving important Hg(II) deposition during massive atmospheric Hg<sup>0</sup> oxidation events in coastal areas at polar sunrise (Schroeder et al. 1998; Lu et al. 2001) could contain a larger pool of Hg available at snowmelt for incorporation in the Arctic food chain as compared to snow not influenced by marine aerosols. Kinetic studies of Hg(II) reduction and Hg<sup>0</sup> oxidation in regions under marine influence are needed to assess the relative importance of these opposing reactions that will regulate the net snow-to-air Hg transfer. Additional experiments could also be helpful in linking photochemical cycles of Hg and other compounds (i.e. NO<sub>x</sub>) observed in snow.

### Acknowledgments

We thank André Tessier, Gerald Jones and Parisa Ariya for helpful comments on earlier versions of the manuscript. We also thank Ken Beaty (Freshwater Institute, Winnipeg, MB, Canada) for providing us with complete meteorological data and Ken Sandilands, Neil Fisher, and John Rudd also from the Freshwater Institute for technical support in the field. This research was funded by an NSERC (National Sciences and Engineering Research Council of Canada) scholarship to J.D.L., and by an NSERC, NSERC strategic (METAALICUS project), FCAR (Fonds de formation de chercheurs et l'aide à la recherche), CFI (Canadian Foundation for Innovation) and COMERN (Collaborative Mercury Research Network) grants to M.A.

### References

- Amyot, M., G.A. Gill, and F.M.M. Morel 1997b. Production and loss of dissolved gaseous mercury in coastal seawater. Environ. Sci. Technol. 13: 3606-3611.
- Amyot, M., D. Lean, and G. Mierle 1997a. Photochemical formation of volatile mercury in high arctic lakes. Environ. Toxicol. Chem. 16: 2054-2063.

- Amyot, M., G. Mierle, D.R.S. Lean, and D.J. McQueen 1994. Sunlight-induced formation of dissolved gaseous mercury in lake waters. Environ. Sci. Technol. 28: 2366-2371.
- Capelli, R., Minganti, V., Chiarini, C., and R. De Pellegrini 1998. Mercury in snow layers from Antarctica. Intern. J. Environ. Anal. Chem. 7: 289-296.
- Colbeck, S., E. Akitaya, R. Armstrong, H. Gubler, J. Lafeuille, K. Lied, D. McClung, and E. Morris (eds) 1990. The international classification for seasonal snow on the ground: International Commission of Snow and Ice of the International Association of the Scientific Hydrology and the International Glaciological Society, 23 p.
- Honrath, R.E., Peterson, M.C., Dziobak, M.P., Dibb, J.E., Arsenault, M.A., and S.A. Green 2000. Release of NO<sub>x</sub> from sunlight-irradiated midlatitude snow. Geophys. Res. Letters 27: 2237-2240.
- Honrath, R. E., Peterson, S., Guo, L., Dibb, J. E., Shepson, P. B., and B. Campbell 1999. Evidence of NO<sub>x</sub> production within or upon ice particles in the Greenland snowpack. Geophys. Res. Lett. 26: 695-698.
- Jones, A.E., R. Weller, E.W. Wolff, and H.-W. Jacobi 2000. Speciation and rate of photochemical NO and NO<sub>2</sub> production in Antarctic snow. Geophys. Res. Lett. 27: 345-348.
- King, M.D. and W.R. Simpson 2001. Extinction of UV radiation in Arctic snow at Alert, Canada (82°N). J. Geophys. Res. 106: 12499-12507.
- Lalonde, J.D., M. Amyot, A.M. Kraepiel, and F.M.M. Morel 2001. Photooxidation of Hg(0) in artificial and natural waters. Environ. Sci. Technol. 35: 1367-1372.
- Lalonde, J.D., A.J. Poulain, and M. Amyot 2002. The role of mercury redox reaction in snow on snow-to-air mercury transfer. Environ. Sci. Technol. 36: 174-178.

- Lindberg, S.E., A.F. Vette, C. Miles, and F. Schaedlich 2000. Mercury speciation in natural waters: measurement of dissolved gaseous mercury with a field analyzer. *Biogeochem.* 48: 237-259.
- Lu, J.Y., W.H. Schroeder, L.A. Barrie, A. Steffen, H.E. Welch, K. Martin, L. Lockhart, R.V. Hunt, G. Boila, and A. Richter 2001. Magnification of atmospheric mercury deposition to polar regions at springtime: the link to tropospheric ozone chemistry. *Geophys. Res. Lett.* 28: 3219-3222.
- Mason, R.P., N.M. Lawson, and G.-R. Sheu 2001. Mercury in the Atlantic Ocean: factors controlling air-sea exchange of mercury and its distribution in the upper waters. *Deep-Sea Res. II* 48: 2829-2853.
- Murov, S.L. and M. Dekker. *Handbook of Photochemistry*, New York; 1973, p. 119-123.
- Poissant, L. 2002. Les échanges surface-atmosphère du mercure gazeux dans l'écosystème lac Ontario/fleuve Saint-Laurent. *Revue Sci. Eau* manuscript accepted.
- Schroeder, W.H., K.G. Anlauf, L.A. Barrie, J.Y. Lu, A. Steffen, D.R. Schneeberger, and T. Berg 1998. Arctic springtime depletion of mercury. *Nature* 394: 331-332.
- Sheppard, D.S., J.E. Patterson, and M.K. McAdam 1991. Mercury content of Antarctica ice and snow: further results. *Atmos. Environ.* 25A: 1657-1660.
- Sokal, R. R. and Rohlf, F. J. *Biometry*. 1995. New York, W.H. Freeman and Company.
- St. Louis, V.L., Rudd, J.W. M., Kelly, C.A., and L.A. Barrie 1995. Wet deposition of methyl mercury in northwestern Ontario compared to other geographic locations. *Water Air Soil Pollut.* 80: 405-414.
- Summer, A. and P.B. Shepson 1999. Snowpack production of formaldehyde and its impact on the Arctic troposphere. *Nature* 398: 230-233.

- Vandal, G.M., W.F. Fitzgerald, C.F. Boutron, and J.P. Candelone 1995. Mercury in ancient ice and recent snow from the Antarctic, p. 401-415. In [ed.], R. Delmas Ice core studies of global biogeochemical cycles, NATO ASI Series I, New York.
- Vandal, G.M., W.F. Fitzgerald, C.F. Boutron, and J.P. Candelone 1993. Variations in mercury deposition to Antarctica over the past 34 000 years. Nature 362: 621-623.
- Weller, R., A.E. Jones, E.W. Wolff, A.A.P.S. Minikin, G. König-Langlo, and O. Schrems 1999. Investigating possible causes of the observed diurnal variability in Antarctica NO<sub>y</sub>. Geophys. Res. Lett. 26: 2853-2856.
- Zhang, H. and S.E. Lindberg 2001. Sunlight and Iron(III)-induced photochemical production of dissolved gaseous mercury in freshwater. Environ. Sci. Technol. 35: 928-935.

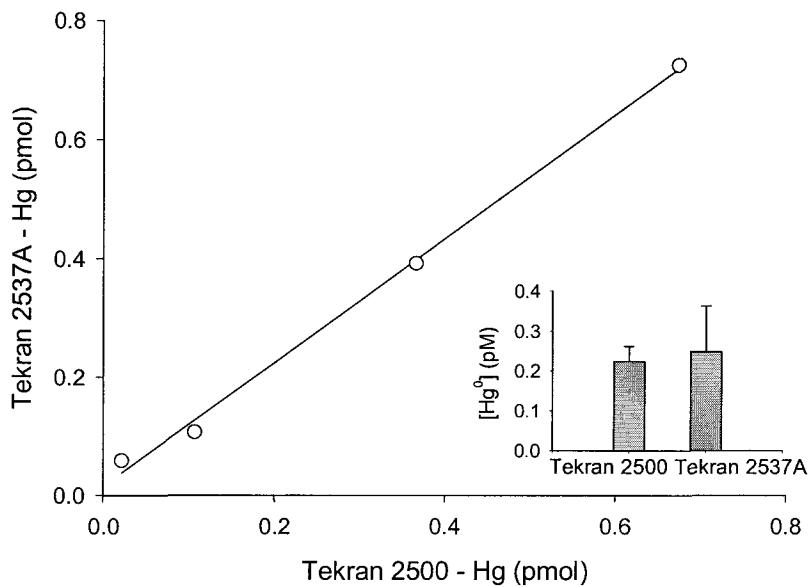


Figure 1. Intercalibration between two methods for measuring aqueous  $\text{Hg}^0$ : the continuous or TAPS method (Lindberg et al., 2000) and the traditional discontinuous method using a Tekran 2500. The intercalibration was done by analyzing standard solutions of  $(\text{Hg}^0)_{(\text{aq})}$  using both techniques. The slope of the regression was not significantly different from one (slope=1.04 ± 0.04,  $r^2=0.997$ , t-test result:  $p<0.0001$ ). Five snowmelt samples also yielded similar  $\text{Hg}^0$  concentrations with the two techniques (see inset).

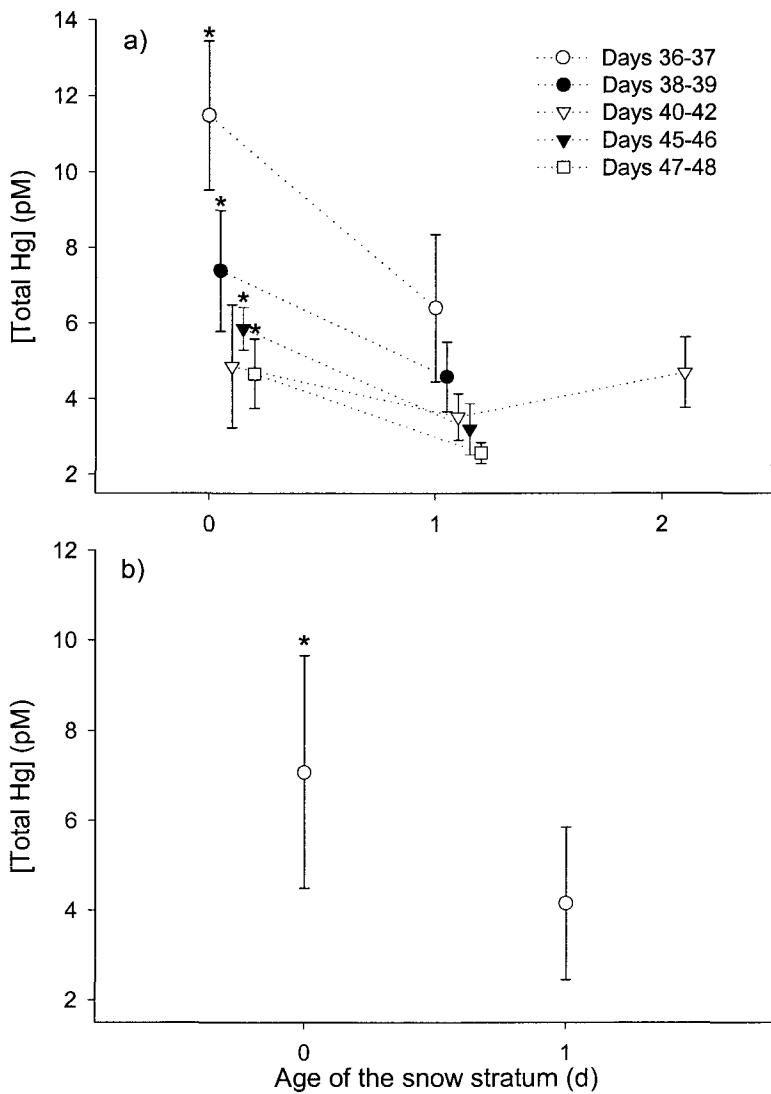


Figure 2. Variations of total Hg concentrations in surface snow with time after deposition on Lake 240 from the remote Experimental Lakes Area (ELA) in northwestern Ontario, Canada, a) for each snow episodes observed and b) averaged over all snow episodes. The error bars represent the standard deviation of four or five snow samples in both a) and b). Different symbols represent distinct snow episodes. Significant differences ( $p < 0.05$ ) between average Hg concentrations are indicated by asterisks.

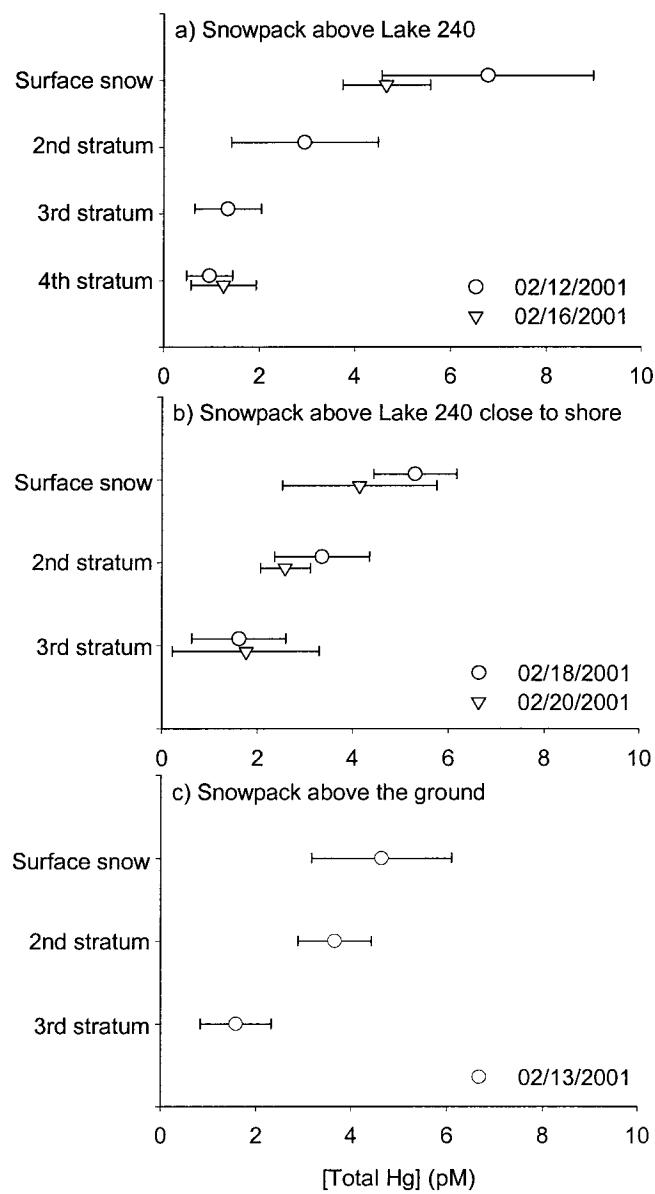


Figure 3. Mean total Hg concentrations measured in different deposited snow strata on a) the frozen lake 240 far from shore, b) close to the shoreline, and c) above the ground in the ELA (Ontario, Canada). The total depths of the snowpacks varied from 20 to 40 cm. The error bars represent the standard deviation of four or five snow samples.

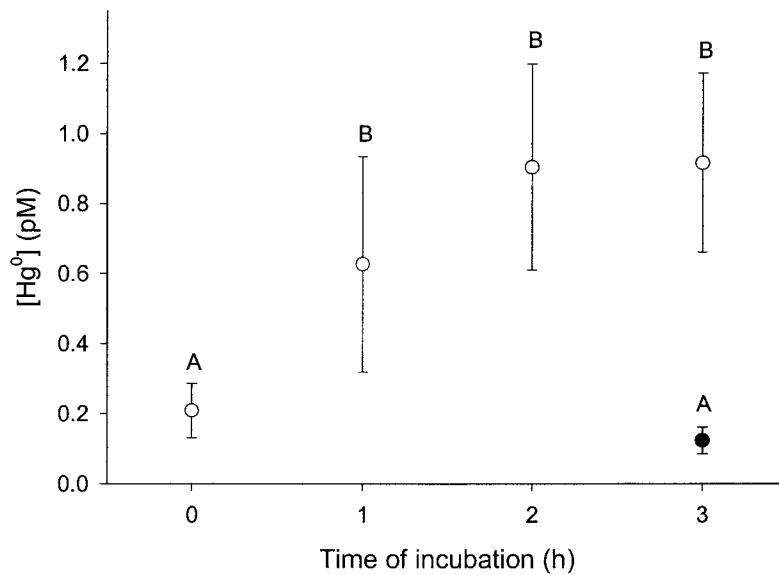


Figure 4. Evolution of  $\text{Hg}^0_{(\text{aq})}$  concentrations in solid surface snow sampled on Lake 240 (ELA, Ontario, Canada) incubated in clear unwrapped (open circles) and aluminum paper wrapped (closed circles) reaction vessels. The error bars represent the standard deviation of four or five snow samples. Significant differences ( $p < 0.05$ ) between average Hg concentrations are indicated by different letters.

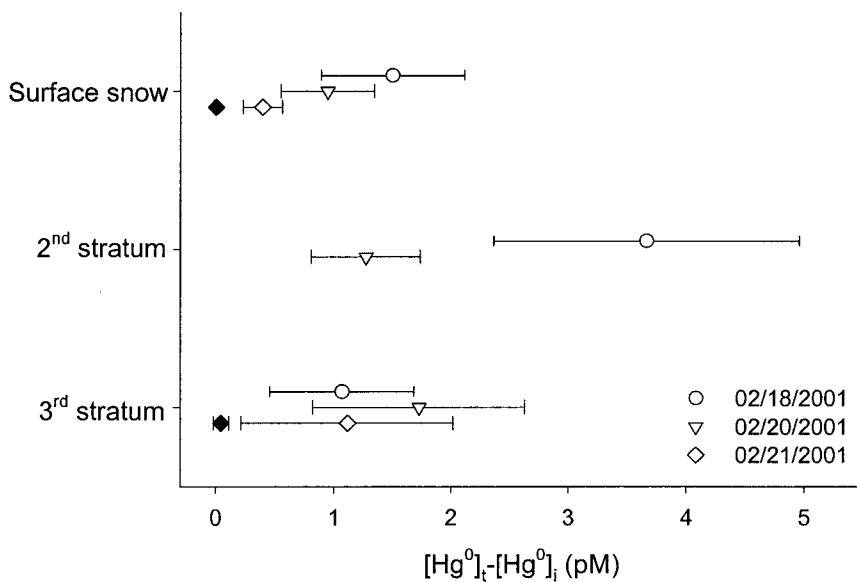


Figure 5. Average sunlight-induced  $Hg^0$  production in solid surface snow sampled at different depths on Lake 240 (ELA, Ontario, Canada). Samples were incubated *in situ* (temperature < 13°C) and were either unwrapped (open symbols) or wrapped in aluminum foil (closed symbols). The error bars represent the standard deviation of four or five snow samples. Different symbols represent different sampling dates.

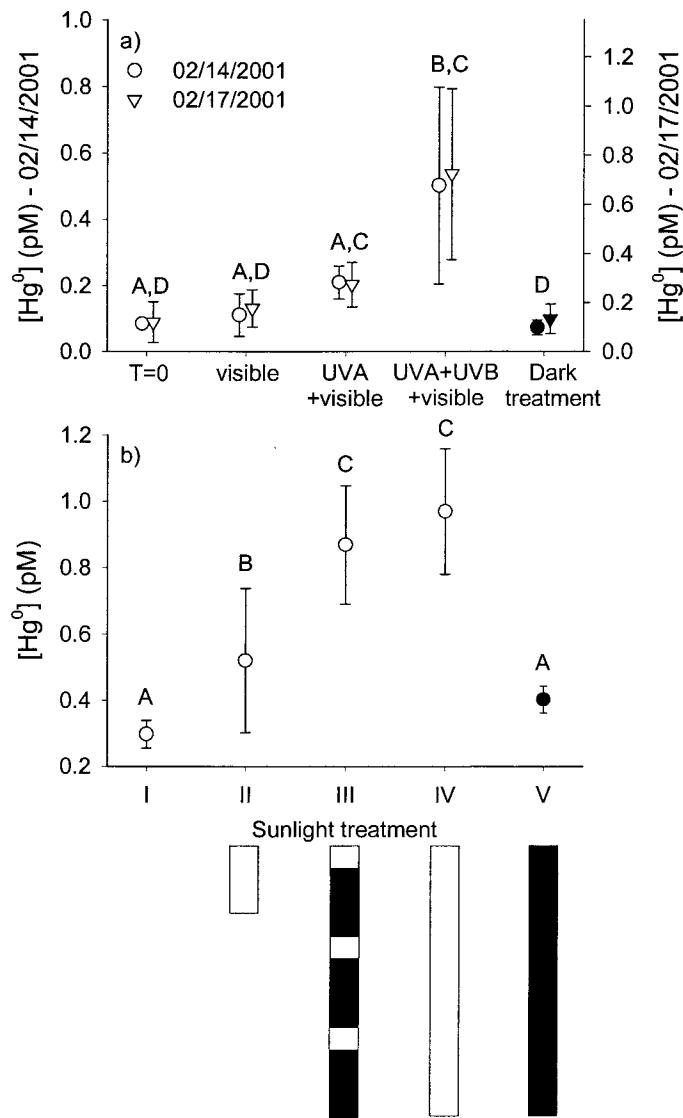


Figure 6 a) Polychromatic action spectra of Hg(II) reduction in snow using unwrapped clear reaction vessels (UV-A + UV-B + visible light treatment) or wrapped with sunlight cut-off filters like mylar (UV-A + visible light treatment) or UV-Lee filter model 226 (visible light only treatment). Dark treatments are reaction vessels wrapped in aluminum foil. Both action spectra yielded similar results. b) Average sunlight-induced Hg<sup>0</sup> production in solid surface snow sampled on Lake 240 (ELA, Ontario, Canada) in relation to different sunlight treatment: I) represents initial Hg<sup>0</sup> levels, II) represents samples incubated 0.66 h nonstop, III) represents samples incubated in and out of the sun for a total of 0.66 h of a 3 h incubation experiment (three times 0.22 h of sunlight + 0.78 h of dark treatment), IV) represents samples incubated 3 h nonstop, and V) are dark treatments. The error bars represent the standard deviation of four or five snow samples. Significant differences ( $p < 0.05$ ) between average Hg concentrations are indicated by different letters.

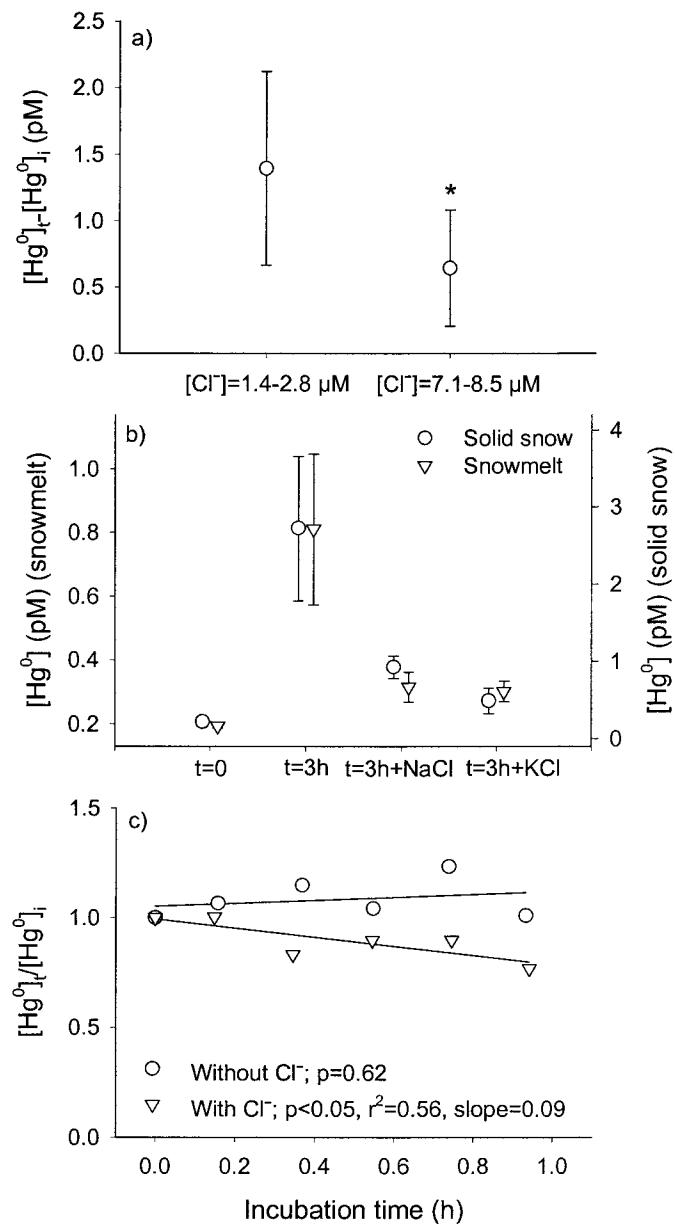
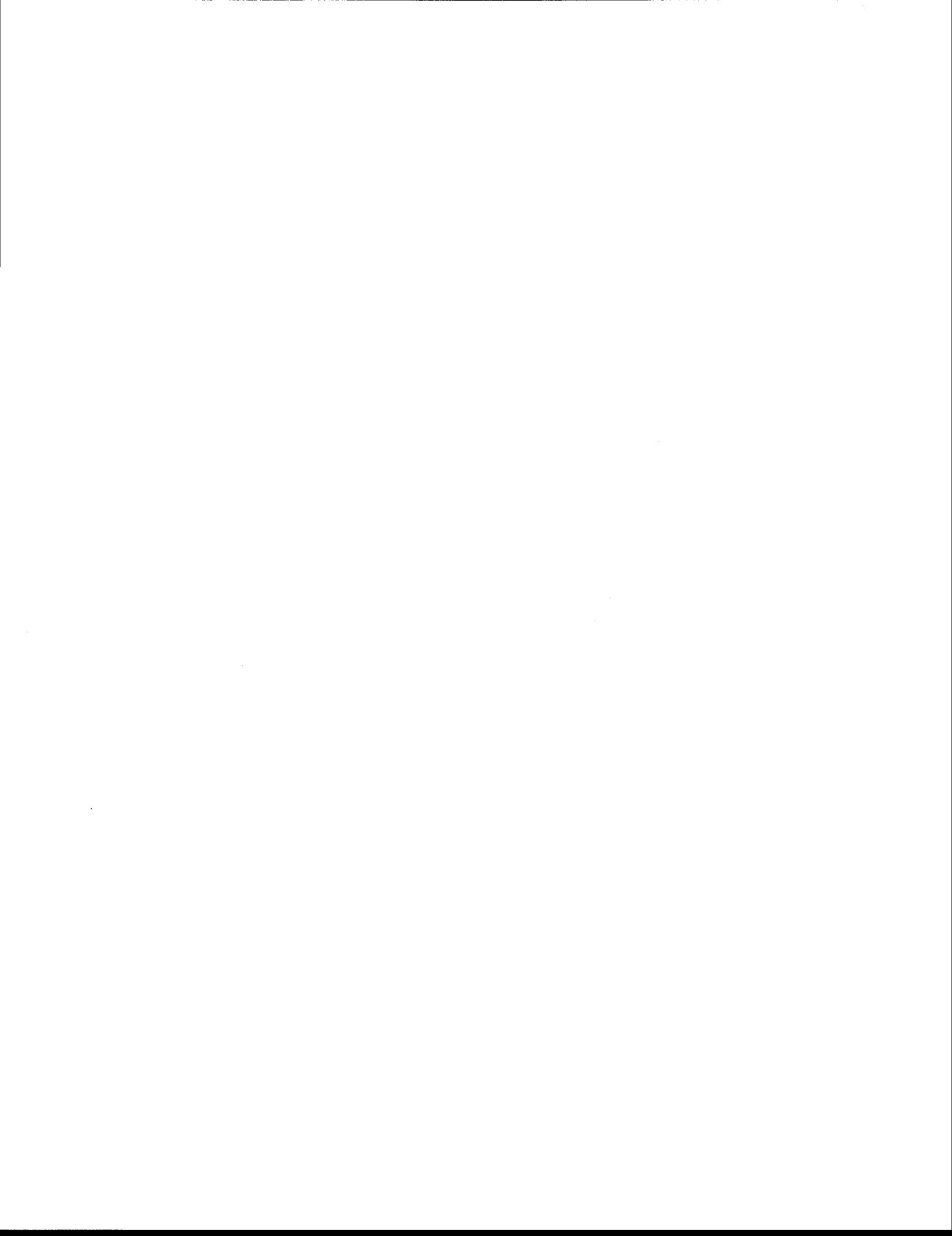


Figure 7. Chloride ion effect on Hg redox cycles in surface snow samples sampled on Lake 240 (ELA, Ontario, Canada) incubated under the sun or a UV lamp in clear reaction vessels. a) *In situ* photo-induced Hg(II) reduction under the sun (temperature < -14°C) in solid snow containing  $[Cl^-]=1.4\text{--}2.8 \mu M$  and  $[Cl^-]=7.1\text{--}8.5 \mu M$ . The asterisk represents a significant difference ( $p<0.05$ ) between the  $[Cl^-]$  treatments. b) Average photo-induced Hg(II) reduction in solid snow and in snowmelt samples with and without KCl or NaCl additions (0.01 M) incubated under the sun (temperature < -18°C). The error bars represent the standard deviation of three or four snow samples. c) Temporal variations of  $Hg^0$  in snowmelt samples spiked with  $Hg^0_{(aq)}$ , with or without KCl (0.01 M) *versus* time of incubation under a UV lamp at 17°C.



## Annexe A

Réactions d'oxydoréduction du Hg dans la neige de l'extrême Arctique  
canadien sous faible et forte influence d'embruns marins

Janick D. Lalonde<sup>1</sup> et Marc Amyot<sup>1,2</sup>

<sup>1</sup>INRS-Eau, Université du Québec, 2800 Einstein, CP 7500 Sainte-Foy (Québec), G1V 4C7  
Canada

<sup>2</sup>Département des sciences biologiques, Université de Montréal, C.P. 6128, Montréal, QC,  
H3C 3J7, Canada

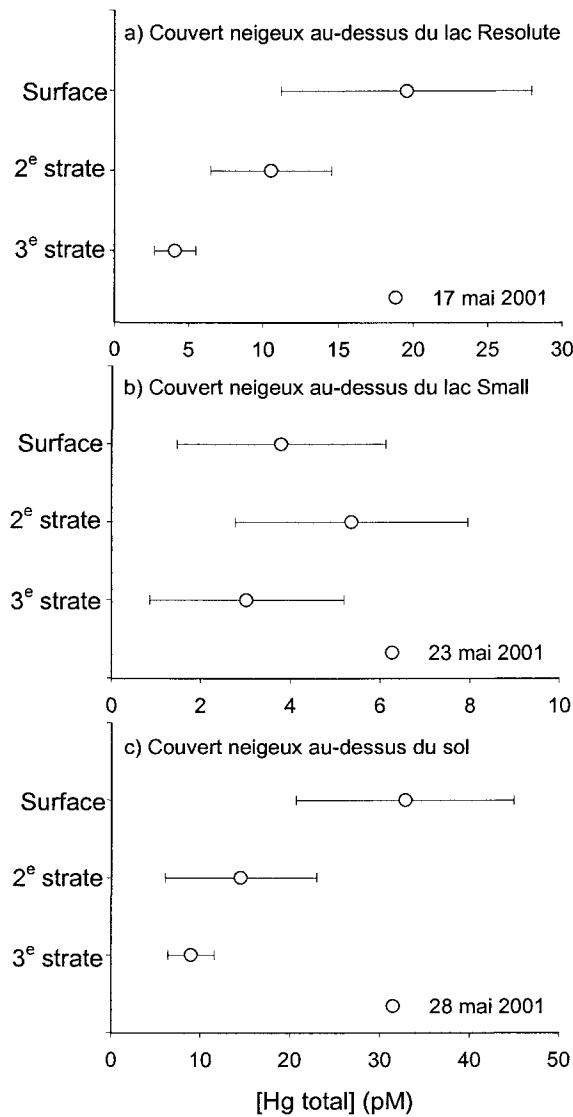


Figure 1. Profils stratigraphiques de Hg total dans des couverts neigeux sous faible influence marine de la région de Resolute Bay dans l'extrême Arctique canadien. Les barres d'erreurs représentent l'écart-type de cinq échantillons.

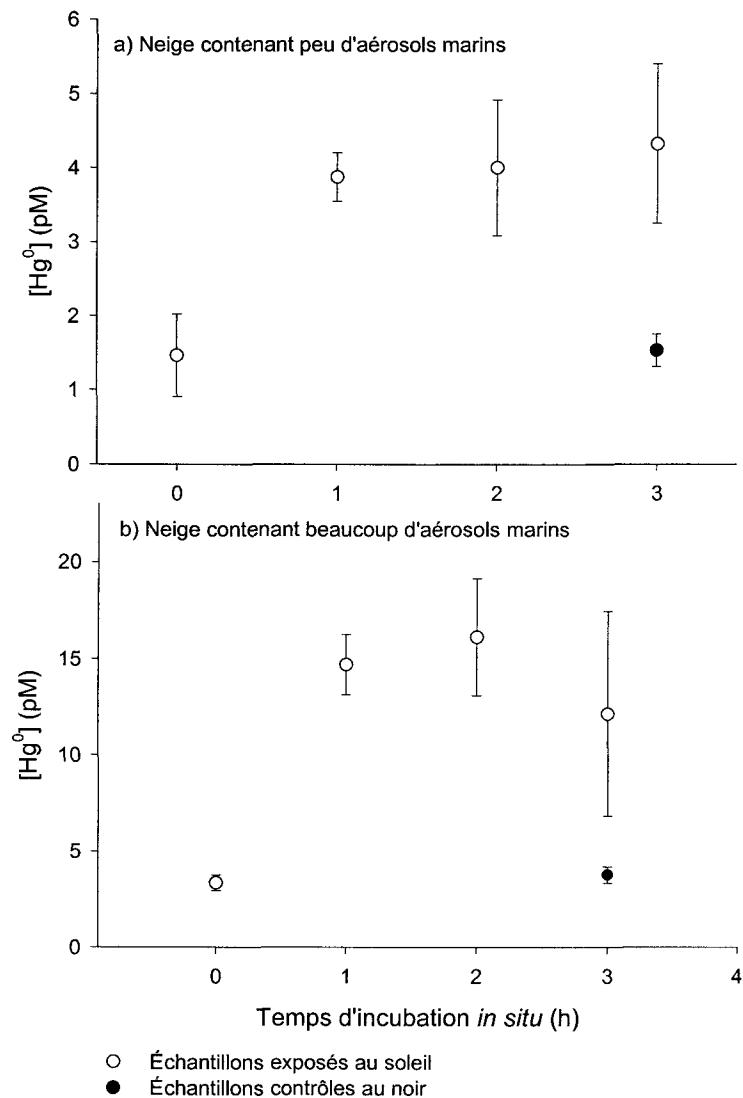


Figure 2. Évidence de photoréduction du Hg(II) dans la neige de la région de Resolute Bay de l'extrême Arctique canadien sous a) faible ( $[Cl^-] = 20 \pm 6 \text{ mg}\cdot\text{l}^{-1}$ , n=3) influence d'embruns marins et contenant peu de Hg total ( $[Hg \text{ total}] = 20 \pm 6 \text{ pM}$ , n=5) et b) forte ( $[Cl^-] = 1830 \pm 276 \text{ mg}\cdot\text{l}^{-1}$ , n=3) influence d'embruns marins et comportant de plus fortes concentrations de Hg total ( $[Hg \text{ total}] = 72 \pm 30 \text{ nM}$ , n=5). Notez que la gamme des concentrations en  $Hg^0$  de l'axe des y est différente pour la figure a et b. Les barres d'erreurs représentent l'écart-type de cinq échantillons.

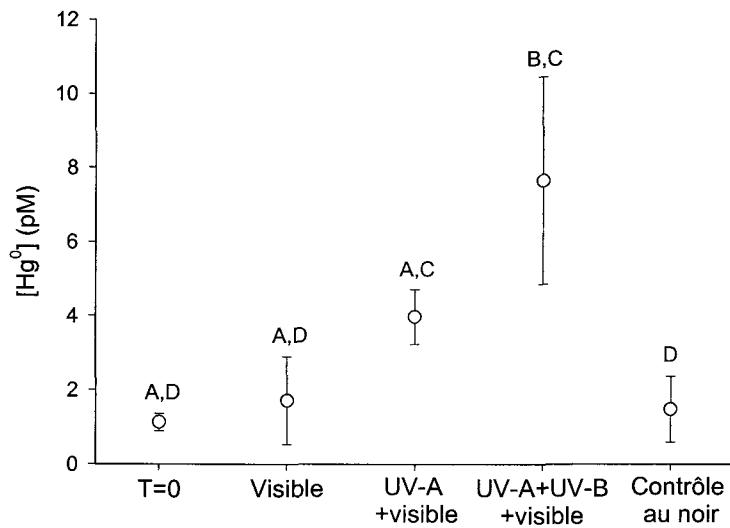


Figure 3. Résultat du spectre d'action polychromatique de la réduction du Hg(II) dans la neige de la région de Resolute Bay de l'extrême Arctique canadien sous faible influence d'embruns marins. Les barres d'erreurs représentent l'écart-type de cinq échantillons et les différentes lettres une différence statistiquement significative selon le test post-hoc de l'analyse de variance ( $p<0.05$ ).

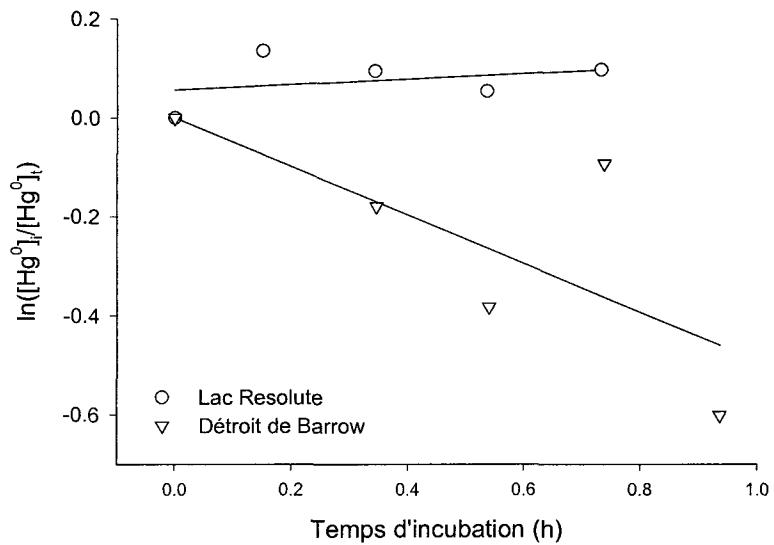


Figure 4. Évidence de photooxydation du  $Hg^0$  dans la neige échantillonnée au-dessus du détroit de Barrow sous forte influence d'embruns marins ( $[Cl^-] = 1830 \pm 276 \text{ mg} \cdot l^{-1}$ ,  $n=3$ ) tandis que la photooxydation ne semble pas être significative dans la neige échantillonnée au-dessus du lac Resolute sous faible influence d'embruns marins ( $[Cl^-] = 0.270 \pm 0.003 \text{ mg} \cdot l^{-1}$ ,  $n=3$ ).

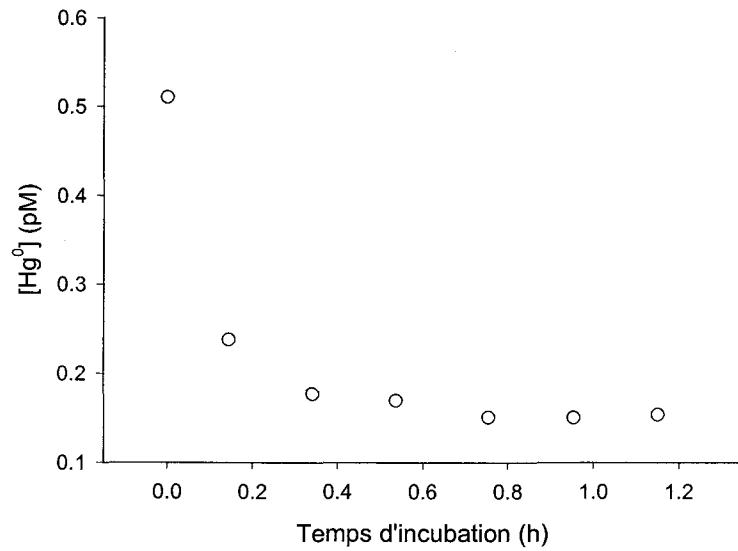


Figure 5. Évidence de photooxydation du  $Hg^0$  dans un échantillon de l'océan Arctique (détroit de Barrow, Resolute Bay;  $[Cl^-] = 10961 \pm 247 \text{ mg}\cdot\text{L}^{-1}$ ,  $n=3$ ) avec ajout de  $Hg^0_{(aq)}$ . L'expérience s'est fait sous lampe UV (voir la section 4.1.3 du chapitre 1 pour les détails des méthodes d'incubation).

## REPROGRAPHIE DE LA REMISE FINALE DU MÉMOIRE OU DE LA THÈSE

Lors de la remise finale de mon mémoire ou de ma thèse, les photocopies ont été effectuées par :

l'étudiant(e) :



*Les photocopies effectuées par l'étudiant(e)  
seront sous sa responsabilité.*

Nom

Jank D. Lalonde

Signature

Nom du directeur de recherche:

Marc Amyot

Nom du co-directeur de recherche:

Boursier ou non-boursier: 1998-1999 : CRSNG - Bourse d'étude supérieure à audience industrielle (ESII).

1999-2001 : CRSNG - Bourse d'étude supérieure (ESB).