

# Les échanges surface-atmosphère du mercure gazeux dans l'écosystème lac Ontario/fleuve Saint-Laurent

## Mercury surface-atmosphere gas exchange in lake Ontario/St. Lawrence river ecosystem

L. Poissant

Volume 15, Special Issue, 2002

URI: <https://id.erudit.org/iderudit/705494ar>

DOI: <https://doi.org/10.7202/705494ar>

[See table of contents](#)

Publisher(s)

Université du Québec - INRS-Eau, Terre et Environnement (INRS-ETE)

ISSN

0992-7158 (print)

1718-8598 (digital)

[Explore this journal](#)

Cite this article

Poissant, L. (2002). Les échanges surface-atmosphère du mercure gazeux dans l'écosystème lac Ontario/fleuve Saint-Laurent. *Revue des sciences de l'eau / Journal of Water Science*, 15, 229–239. <https://doi.org/10.7202/705494ar>

### Article abstract

This paper presents and discusses mercury surface-atmosphere gas exchange in Lake Ontario/St. Lawrence River ecosystem. Atmospheric sources are recognised to be significant in the cycling of global mercury. Being volatile in its elemental and dimethylated forms, mercury is distributed worldwide. The dominant form of mercury in the atmosphere is gaseous elemental mercury (Hg<sup>0</sup>) (~ 98%). Cycling of atmospheric mercury proceeds by gas exchange, particle settling or by rain scavenging. Wet and particle Hg deposition mainly involves the oxidised form, i.e. the Hg(II) species, which is relatively immobile. Chemical, photolytic or biological reduction to the elemental form can increase the mobility of mercury.

Transport of mercury from bodies of water to the atmosphere (volatilisation) and atmospheric deposition are significant components for mercury budgets in lakes and rivers. The large majority of aquatic ecosystems studied so far have been found to contain dissolved gaseous mercury at concentrations that were supersaturated relative to the equilibrium values predicted by Henry's law. Evasion of elemental mercury was suggested to occur over the ocean and from inland waters but was only measured directly in a few cases. A few instances of net deposition were observed over inland waters. The dynamic aspect of mercury exchange has to be explored for a better understanding of mercury behaviour in the environment. Part of this understanding can be achieved by quantifying the rate of exchange or fluxes between compartments.

Until recently, mercury fluxes were quantified by estimations using mathematical models or by measuring the mercury accumulation in biological, soil and sediment samples. It is only in the last few years that technical improvements have allowed a more or less direct measurement of mercury fluxes between air/soil and air/water compartments. One of these methods is the dynamic flux chamber, which is a simple and relatively reliable technique. Total Gaseous Mercury (TGM) analysis in this study was achieved with an automatic analyser (Tekrana 2537A). Briefly, the analytical train of this instrument is based on amalgamation of mercury onto a pure gold surface followed by a thermo-desorption step and analysis by Cold Vapour Atomic Fluorescence Spectrophotometry (CVAFS) ( $\lambda=253.7$  nm). Dual cartridge designs allowed alternate sampling and desorption, resulting in continuous measurements of mercury in the air stream. Both modelling and dynamic flux chamber methods are reported in this paper. The former technique was applied along cruises on Lake Ontario and the Upper St. Lawrence River whereas the latter was applied at various stationary locations along the St. Lawrence River (e.g., pasture, water, wetlands and snow surfaces). The dynamic flux chamber used was built in our laboratory. The chamber consists of a hemispheric stainless steel bowl coated with Teflon®. The open area of the chamber is 0.13 m<sup>2</sup> and its volume is 10 L. The flow rate into the chamber is 0.09 m<sup>3</sup>/h. The measurement of mercury in the inlet and outlet air sample ports is achieved by the mercury analyser. A peripheral device using a solenoid valve directs the sample to a specific cartridge of the analyser. Hence, the analyser does sequential measurement of the ports. The mercury gas exchange fluxes across the interfaces (surface-atmosphere) (ng/m<sup>2</sup>/h) are computed using the mass balance of mercury within the flux chamber.

Mercury flux across the water surface was modelled using a two-layer model. The two-layer model is a convenient but not necessarily a mechanically accurate model, which depends on empirical relationships reported for other chemicals. The model is based on the saturation of mercury within the layers with respect to Henry's law and the overall mass transfer coefficient (air and water). Since Henry's law for mercury is high, most of the resistance to gas exchange lies in the water film (> 99%). There are two main conditions required to apply the model: (1) the chemical does not undergo any reaction within the layers; and (2) the concentrations at the boundaries of the layers are kept constant long enough that the concentration profile reaches a steady state. The model was applied to estimate the mercury flux (ng/m<sup>2</sup>/h) during cruises on Lake Ontario and the St. Lawrence River. Mercury surface-atmosphere gas exchanges in Lake Ontario/St. Lawrence River ecosystem vary in space and time. Gaseous mercury deposition in Lake Ontario/St. Lawrence River ecosystem varied between 0 and 4.66 ng/m<sup>2</sup>/h whereas mercury evasion varied between 0 and 9.28 ng/m<sup>2</sup>/h. Overall, the median mercury evasion value is 0.77 ng/m<sup>2</sup>/h which is one order magnitude larger than median deposition (0.075 ng/m<sup>2</sup>/h). In summertime, total deposition flux over soil surface is counterbalanced by mercury re-emission flux. However, during wintertime, only dry deposition over snow surface is counterbalanced by volatilisation. Hence, mercury snow deposition during wintertime might have a huge impact on the ecosystem especially during the springtime through the influence of the melt water on aquatic biota. Many mercury gas exchange observations in fluvial wetlands in the Lake Saint-Pierre (baie Saint-François) suggested larger emissions over dry wetland than flooded wetland (0.83 vs. 0.52 ng/m<sup>2</sup>/h). Hence, flooded wetlands offered conditions that contributed to competition between mercury volatilisation and methyl mercury formation or immobilisation as mercury sulphide (cinnabar).

# Les échanges surface-atmosphère du mercure gazeux dans l'écosystème lac Ontario/fleuve Saint-Laurent

## Mercury Surface-Atmosphere Gas Exchange in Lake Ontario/St. Lawrence River Ecosystem

L. POISSANT

---

### SUMMARY

This paper presents and discusses mercury surface-atmosphere gas exchange in Lake Ontario/St. Lawrence River ecosystem. Atmospheric sources are recognised to be significant in the cycling of global mercury. Being volatile in its elemental and dimethylated forms, mercury is distributed worldwide. The dominant form of mercury in the atmosphere is gaseous elemental mercury ( $\text{Hg}^0$ ) (~ 98%). Cycling of atmospheric mercury proceeds by gas exchange, particle settling or by rain scavenging. Wet and particle Hg deposition mainly involves the oxidised form, i.e. the  $\text{Hg}(\text{II})$  species, which is relatively immobile. Chemical, photolytic or biological reduction to the elemental form can increase the mobility of mercury.

Transport of mercury from bodies of water to the atmosphere (volatilisation) and atmospheric deposition are significant components for mercury budgets in lakes and rivers. The large majority of aquatic ecosystems studied so far have been found to contain dissolved gaseous mercury at concentrations that were supersaturated relative to the equilibrium values predicted by Henry's law. Evasion of elemental mercury was suggested to occur over the ocean and from inland waters but was only measured directly in a few cases. A few instances of net deposition were observed over inland waters. The dynamic aspect of mercury exchange has to be explored for a better understanding of mercury behaviour in the environment. Part of this understanding can be achieved by quantifying the rate of exchange or fluxes between compartments.

---

Service météorologique du Canada, Environnement Canada, Région du Québec, 105 rue McGill, 7<sup>e</sup> étage (Youville), Montréal, Québec.

\* Correspondance. E-mail : courriel : laurier.poissant@ec.gc.ca

\*\* Les commentaires seront reçus jusqu'au 30 avril 2003.

Until recently, mercury fluxes were quantified by estimations using mathematical models or by measuring the mercury accumulation in biological, soil and sediment samples. It is only in the last few years that technical improvements have allowed a more or less direct measurement of mercury fluxes between air/soil and air/water compartments. One of these methods is the dynamic flux chamber, which is a simple and relatively reliable technique. Total Gaseous Mercury (TGM) analysis in this study was achieved with an automatic analyser (Tekran® 2537A). Briefly, the analytical train of this instrument is based on amalgamation of mercury onto a pure gold surface followed by a thermo-desorption step and analysis by Cold Vapour Atomic Fluorescence Spectrophotometry (CVAFS) ( $\lambda = 253.7$  nm). Dual cartridge designs allowed alternate sampling and desorption, resulting in continuous measurements of mercury in the air stream. Both modelling and dynamic flux chamber methods are reported in this paper. The former technique was applied along cruises on Lake Ontario and the Upper St. Lawrence River whereas the latter was applied at various stationary locations along the St. Lawrence River (e.g., pasture, water, wetlands and snow surfaces). The dynamic flux chamber used was built in our laboratory. The chamber consists of a hemispheric stainless steel bowl coated with Teflon®. The open area of the chamber is  $0.13 \text{ m}^2$  and its volume is 10 L. The flow rate into the chamber is  $0.09 \text{ m}^3/\text{h}$ . The measurement of mercury in the inlet and outlet air sample ports is achieved by the mercury analyser. A peripheral device using a solenoid valve directs the sample to a specific cartridge of the analyser. Hence, the analyser does sequential measurement of the ports. The mercury gas exchange fluxes across the interfaces (surface-atmosphere) ( $\text{ng}/\text{m}^2/\text{h}$ ) are computed using the mass balance of mercury within the flux chamber.

Mercury flux across the water surface was modelled using a two-layer model. The two-layer model is a convenient but not necessarily a mechanistically accurate model, which depends on empirical relationships reported for other chemicals. The model is based on the saturation of mercury within the layers with respect to Henry's law and the overall mass transfer coefficient (air and water). Since Henry's law for mercury is high, most of the resistance to gas exchange lies in the water film ( $> 99\%$ ). There are two main conditions required to apply the model:

1. the chemical does not undergo any reaction within the layers;
2. the concentrations at the boundaries of the layers are kept constant long enough that the concentration profile reaches a steady state.

The model was applied to estimate the mercury flux ( $\text{ng}/\text{m}^2/\text{h}$ ) during cruises on Lake Ontario and the St. Lawrence River. Mercury surface-atmosphere gas exchanges in Lake Ontario/St. Lawrence River ecosystem vary in space and time. Gaseous mercury deposition in Lake Ontario/St. Lawrence River ecosystem varied between 0 and  $4.66 \text{ ng}/\text{m}^2/\text{h}$  whereas mercury evasion varied between 0 and  $9.28 \text{ ng}/\text{m}^2/\text{h}$ . Overall, the median mercury evasion value is  $0.77 \text{ ng}/\text{m}^2/\text{h}$  which is one order magnitude larger than median deposition ( $0.075 \text{ ng}/\text{m}^2/\text{h}$ ). In summertime, total deposition flux over soil surface is counterbalanced by mercury re-emission flux. However, during wintertime, only dry deposition over snow surface is counterbalanced by volatilisation. Hence, mercury snow deposition during wintertime might have a huge impact on the ecosystem especially during the springtime through the influence of the melt water on aquatic biota. Many mercury gas exchange observations in fluvial wetlands in the Lake Saint-Pierre (baie Saint-François) suggested larger emissions over dry wetland than flooded wetland ( $0.83$  vs.  $0.52 \text{ ng}/\text{m}^2/\text{h}$ ). Hence, flooded wetlands offered conditions that contributed to competition between mercury volatilisation and methyl mercury formation or immobilisation as mercury sulphide (cinnabar).

**Key-words:** mercury, gas exchange, lake Ontario, St. Lawrence river.

## RÉSUMÉ

La volatilisation du mercure des surfaces vers l'atmosphère et les dépôts atmosphériques du mercure sont des phénomènes importants dans la dynamique globale du mercure. Les échanges surface-atmosphère du mercure gazeux dans l'écosystème lac Ontario/fleuve Saint-Laurent sont variables dans le temps et dans l'espace. Bien que le modèle de la double couche montre que la grande partie des écosystèmes aquatiques sont en sursaturation par rapport à la constante d'Henry, des observations *in situ*, à l'aide de techniques de chambre à flux, montrent que des dépôts gazeux sont également possibles. Les dépôts gazeux du mercure dans l'écosystème lac Ontario/fleuve Saint-Laurent oscillent entre 0 et 4,66 ng/m<sup>2</sup>/h alors que les valeurs de volatilisation varient entre 0 et 9,28 ng/m<sup>2</sup>/h. Globalement, la volatilisation médiane du mercure est de 0,77 ng/m<sup>2</sup>/h alors que le dépôt gazeux médian est d'environ un ordre de grandeur inférieur (0,075 ng/m<sup>2</sup>/h). En été, l'ensemble des dépôts atmosphériques du mercure semble être mis à contribution lors de la volatilisation du mercure au-dessus des sols. Il semble que la majeure partie de cette volatilisation serait en fait de la réémission du mercure vers l'atmosphère. En hiver, seule la portion gazeuse des dépôts de mercure semble être réémise vers l'atmosphère. Plusieurs observations dans un marécage fluvial du lac Saint-Pierre (baie Saint-François) montrent que les flux de volatilisation du mercure sont supérieurs en période sèche qu'en période inondée (0,83 vs. 0,52 ng/m<sup>2</sup>/h). Ainsi, en période d'inondation le mercure réactif disponible pour la volatilisation serait en compétition avec les mécanismes responsables pour la méthylation du mercure (biodisponible) et/ou la formation du sulfure de mercure (inerte sous forme de cinabre). Cet article a pour objectifs de présenter et discuter les échanges surface-atmosphère du mercure gazeux dans l'écosystème lac Ontario/fleuve Saint-Laurent.

**Mots clés :** *mercure, échanges gazeux, lac Ontario, fleuve Saint-Laurent.*

## 1 - INTRODUCTION

Le mercure, étant l'un des métaux les plus toxiques de l'environnement, peut avoir des effets néfastes sur l'écosystème même en faible concentration. Le cycle global du mercure est complexe et implique plusieurs transformations entre des formes organiques et inorganiques (POISSANT, 1997, 2000). Déjà présent dans l'écorce terrestre à des concentrations variables (0,5 ppm en moyenne), le mercure est omniprésent dans les régions industrialisées. Le taux d'accumulation du mercure dans la chaîne alimentaire dépend d'un ensemble de facteurs abiotiques et biotiques. Le méthyle-mercure, la forme la plus toxique, peut se bioaccumuler par un facteur de 10<sup>6</sup>-10<sup>7</sup> fois dans la chaîne alimentaire (FITZGERALD, 1986).

Presque tout le mercure atmosphérique se retrouve sous la forme élémentaire (Hg(0)) (environ 97 %). Trois pour cent seulement seraient sous formes oxydées (Hg(II)), particulaire et/ou gazeuse (FITZGERALD, 1986). Le mercure élémentaire et le diméthyle-mercure sont les formes les plus volatiles de cet élément. Les précipitations humides (la plupart du temps acides) contiennent principalement du mercure Hg(II), ce qui témoigne d'une oxydation du mercure atmosphérique élémentaire avant son lessivage. L'état actuel des connaissances suggère que le temps de séjour du mercure élémentaire dans l'atmo-

sphère est de l'ordre de 0,5-2 ans (MUNTHE et McELROY, 1992). Plusieurs études ont démontré que l'atmosphère joue un rôle important dans le transport à longue distance du mercure et la contamination subséquente du milieu (NRIAGU et PACYNA, 1988). La volatilisation du mercure depuis des milieux de surface vers l'atmosphère et son dépôt subséquent sont des phénomènes importants dans la dynamique globale de ce métal. La connaissance scientifique sur les bilans et les mécanismes mis en cause par ces processus demeure encore très rudimentaire. Cet article a pour objectifs de présenter et de discuter les échanges surface-atmosphère du mercure gazeux dans l'écosystème lac Ontario/fleuve Saint-Laurent.

## 2 – MÉTHODOLOGIE

### 2.1 Localisation des sites de mesures

Les stations de mesure sont situées dans l'écosystème lac Ontario/fleuve Saint-Laurent et couvrent différents contextes environnementaux. Une station est située en milieu rural, à Saint-Anicet (Québec, Canada), sur la rive sud du fleuve Saint-Laurent (45°07' de latitude nord et 74°17' de longitude ouest) (voir les détails dans POISSANT et CASIMIR, 1998). Une autre station est située dans un marécage de la baie Saint-François, au lac Saint-Pierre (46°06' de latitude nord et 72°56' de longitude ouest), entre Montréal et Trois-Rivières (voir les détails dans POISSANT et PILOTE, 2000). Finalement, des croisières sur le lac Ontario (rive nord et sud) et sur la portion amont du fleuve Saint-Laurent (jusqu'à la hauteur de Brockville, Ont.) à bord du navire scientifique CCGS LIMNOS (Garde côtière canadienne) ont permis de mesurer le mercure gazeux et dissous à l'interface eau-atmosphère (voir les détails dans POISSANT *et al.*, 2000).

### 2.2 Mesure en continu du mercure gazeux

L'appareil de mesure est un analyseur de vapeur mercurielle automatique, de marque Tekran<sup>®</sup> modèle 2557A ; l'instrument échantillonne et retient le mercure sur une cartouche contenant un adsorbant d'or ultrapur. Le mercure amalgamé est thermiquement désorbé et entraîné par un gaz porteur (de l'argon) vers un spectrofluorimètre à vapeur froide (*Cold vapour atomic fluorescence spectrophotometer* – CVAFS). Le débit d'échantillonnage est de 1,5 L/min. Un système à deux cartouches permet la mesure en continu (détails dans POISSANT, 1995, 1997, 2000). Les paramètres nécessaires à l'étalonnage du modèle de la double couche sont tirés de la littérature (voir AMYOT *et al.*, 2000 ; POISSANT *et al.*, 2000).

### 2.3 Chambre à flux dynamique

La méthode de la chambre à flux dynamique est une technique relativement simple d'application. Elle est basée sur une enceinte hermétique, ouverte à l'interface où les mesures de flux doivent être effectuées (air-sol, air-eau). La

chambre a été conçue pour réduire au minimum les interférences (e.g., bruit de fond, perturbations) et tirer avantage des capacités particulières de l'analyseur de mercure (e.g., haute résolution et limite de détection ( $< 0,01 \text{ ng/m}^3$ )). Elle est en acier inoxydable et enduite d'une pellicule de Téflon sur ses surfaces. Elle a un diamètre de 40 cm à sa base (une superficie de  $0,13 \text{ m}^2$  (A)) et son volume est de 10 L (POISSANT et CASIMIR, 1998 ; POISSANT *et al.*, 1999). La mesure dynamique demande un renouvellement continu de l'air à l'intérieur de la chambre. Le taux auquel s'effectue le renouvellement de l'air est contrôlé (Q) par l'analyseur de mercure. Lorsqu'un équilibre dynamique est atteint, la différence de concentration du mercure dans la chambre ( $[Hg]_c$ ) et l'air ambiant ( $[Hg]_a$ ) permet de calculer le flux ( $F_{Hg}$ ) du mercure à l'aide de l'équation 1 :

$$F_{Hg} = \frac{[Hg]_c - [Hg]_a}{A} \cdot Q \quad (1)$$

La chambre à flux dynamique a été testée et validée lors d'une campagne internationale de mesures comparatives tenue à Reno, Nevada en 1997 (GUSTIN *et al.*, 1999 ; POISSANT *et al.*, 1999).

## 2.4 Modèle de la double couche

Les flux de mercure ( $F_m$ ) à l'interface air-eau peuvent être paramétrisés par le modèle de la double couche (LISS et SLATER, 1974) (équation 2). Ce modèle est basé sur des relations empiriques rapportées pour d'autres substances (e.g.,  $SF_6$ ). Deux principales conditions s'appliquent à son usage :

1. de part et d'autre de l'interface, le composé chimique doit demeurer inerte ;
2. les concentrations à l'interface des couches doivent demeurer suffisamment constantes pour établir un équilibre dynamique.

Le modèle est *a priori* peu convenable pour le mercure, qui peut être très réactif dans l'air et l'eau selon les conditions du milieu (POISSANT, 1997 ; AMYOT *et al.*, 1997). Cependant, le modèle permet d'estimer l'échelle de grandeur des flux de mercure, sans en révéler les fines structures (voir discussion dans POISSANT *et al.*, 2000).

Le développement mathématique du modèle est le suivant :

$$F_m = K_g (C_e - C_a RT/H) \quad (2)$$

où  $H$  est la constante d'Henry ( $\text{Pa}\cdot\text{m}^3/\text{mol}$ ) ;  $C_a$  ( $\text{ng/m}^3$ ) la concentration de mercure dans l'air (MGT) ;  $C_e$  ( $\text{ng/m}^3$ ) la teneur du mercure gazeux dissous dans l'eau (MGD) ; et  $K_g$  le coefficient global de transfert de masse (m/h).  $R$  est la constante universelle des gaz parfaits ( $\text{Pa}\cdot\text{m}^3/\text{mol}\cdot\text{K}$ ) et  $T$ , la température à l'interface eau-air ( $\text{K}^\circ$ ).

Le coefficient global  $K_g$  peut être dérivé comme suit (équation 3) :

$$1/K_g = 1/K_e + RT/HK_a \quad (3)$$

où,  $K_a$  et  $K_e$  sont respectivement les coefficients de transfert de masse du mercure pour l'air et l'eau.

Puisque la constante d'Henry pour le mercure est élevée ( $H = 729 \text{ Pa m}^3/\text{mol}$ ), la plus grande partie de la résistance est liée au film d'eau (> 99 %). Ainsi,  $K_g$  est principalement exprimé par  $K_e$  (suite à des ajustements d'unités).

Le coefficient de transfert ( $K_e$ ) (cm/h) du mercure peut être corrélé au transfert de masse du  $\text{CO}_2$  selon :

$$K_e \sim (0,45 U_{10}^{1,64}) [Sc(Hg)/Sc(\text{CO}_2)]^{-0,5} \quad (4)$$

où  $U_{10}$  est la vitesse du vent à 10 m (m/s). Cette relation est basée sur des expériences de diffusion du  $\text{SF}_6$  dans l'eau. Au même titre que le mercure, le  $\text{SF}_6$  offre une résistance principale dans la couche d'eau.  $K_e$  est normalisé avec les nombres de Schmidt ( $Sc$ ) appropriés pour le  $\text{CO}_2$  et l'Hg (équation 5) :

$$Sc = \nu/D \quad (5)$$

où  $\nu$  ( $\text{cm}^2/\text{s}$ ) est la viscosité dynamique ( $\mu$  (viscosité)/ $\rho$  (densité)) ; et  $D$  ( $\text{cm}^2/\text{s}$ ) la diffusion.

Il est convenable d'ajuster les différents termes du modèle avec la température. Ainsi, le nombre de Schmidt pour le  $\text{CO}_2$  peut être ajusté avec la température ( $^\circ\text{C}$ ) selon l'équation 6 :

$$Sc(\text{CO}_2) = 0,11 T^2 - 6,16 T + 644,7 \quad (6)$$

Pour sa part, le nombre de Schmidt du Hg peut être ajusté en fonction de la température (ajustement de la viscosité dynamique de l'eau et de la diffusion du mercure dans l'eau) comme suit :

$$\nu = 0,017 \exp(-0,025 T) \quad (7)$$

$$D = 6E-07T + 1E-05 \quad (8)$$

Finalement, la constante d'Henry (sans dimension) peut être ajustée à la température selon :

$$H' = 0,0074T + 0,1551 \quad (9)$$

laquelle est convertie pour commodité en  $H$  :

$$H = H'RT. \quad (9')$$

Le pourcentage de saturation du mercure dans l'eau, qui influence la direction du flux d'échange dans l'interface, est dérivé selon :

$$S = [(C_e H')/C_a] 100 \quad (10)$$

où  $S > 100$  indique une sursaturation.

### 3 – RÉSULTATS ET DISCUSSION

Le transport du mercure de la colonne d'eau vers l'atmosphère (volatilisation) et les dépôts atmosphériques sont des vecteurs importants dans le budget mercuriel des océans, lacs et fleuves. Une vaste majorité des écosystèmes aquatiques étudiés à ce jour montre des concentrations telles en mercure dissous, qu'elle se retrouve en sursaturation relative à l'équilibre proposé par la loi d'Henry. Ainsi, le mercure gazeux serait pour la majorité volatilisé des écosystèmes aquatiques. Très peu d'études de mesure *in situ* de flux de mercure sur des écosystèmes aquatiques sont recensées dans la littérature, certaines font cependant mention de volatilisation et de dépôts gazeux de mercure (e.g., XIAO *et al.*, 1991). XIAO *et al.*, 1991, rapportent d'ailleurs des valeurs de flux de mercure plus importantes au-dessus des surfaces d'eau ( $-0,5$  à  $19,5$  ng/m<sup>2</sup>/h) que de sol ( $-2,0$  à  $2,5$  ng/m<sup>2</sup>/h) (les valeurs négatives indiquent ici un dépôt de mercure) en Suède.

Le *tableau 1* présente plusieurs informations relatives à la mesure et à l'estimation des flux de mercure dans le système lac Ontario/fleuve Saint-Laurent.

Ainsi, le modèle de la double couche révèle clairement que le lac Ontario n'est pas homogène dans sa dynamique d'échange gazeux du mercure. La portion sud montre une volatilisation du mercure supérieure à celle de la rive nord ( $1,94$  vs.  $0,71$  ng/m<sup>2</sup>/h). La portion amont du fleuve Saint-Laurent connaît une volatilisation supérieure ( $2,98$  ng/m<sup>2</sup>/h) à celle des deux rives du lac Ontario situées en amont.

Le modèle de la double couche démontre uniquement des valeurs de volatilisation alors que des mesures *in situ* réalisées le long du fleuve Saint-Laurent, avec la chambre à flux (e.g., lac Saint-François et lac Saint-Pierre), montrent à plusieurs reprises des signes de volatilisation et de dépôts gazeux de mercure. Toutefois, les valeurs de dépôts gazeux sont significativement inférieures à celles de la volatilisation.

La majeure partie des dépôts gazeux est observée en période nocturne alors que la volatilisation est maximale en période diurne (normalement au zénith).

De plus, une étude basée sur plusieurs mois d'observation dans un marécage fluvial du lac Saint-Pierre (à la baie Saint-François) montre que la volatilisation du mercure est supérieure en période sèche qu'en période inondée ( $0,83$  vs.  $0,52$  ng/m<sup>2</sup>/h). Ainsi, en période d'inondation le mercure réactif disponible pour la volatilisation serait en compétition avec les mécanismes responsables pour la méthylation du mercure (biodisponible) et/ou la formation du sulfure de mercure (inerte sous forme de cinabre) (MUNTHE et McELROY, 1992).

Sur un sol en pâturage, à la station de Saint-Anicet, seule la volatilisation du mercure est mesurée (médiane de  $1,81$  ng/m<sup>2</sup>/h) alors qu'en hiver les deux phénomènes (dépôt et volatilisation) sont observables sur un couvert nival. Cependant, les deux termes s'annulent (les dépôts gazeux ( $0,07$  ng/m<sup>2</sup>/h) sont contrebalancés par la volatilisation). Le mercure déposé sur le couvert nival semble réactif et sensible à la lumière. La photoréduction y semble active et responsable pour le changement de spéciation du mercure d'une forme peu volatile en une forme plus volatile (Hg(II) → Hg(°)) (AMYOT *et al.*, 1997). Sur les



**Tableau 1** Informations relatives à la mesure ou à l'estimation des flux de mercure dans l'écosystème lac Ontario/fleuve Saint-Laurent.

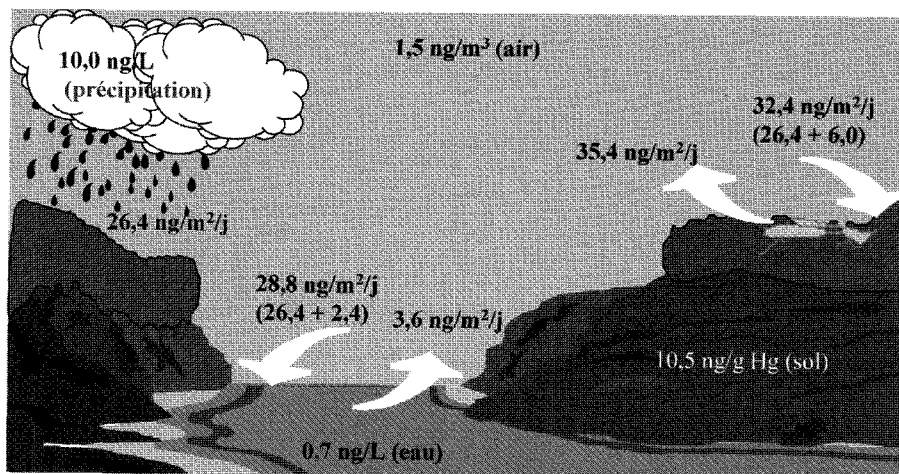
**Table 1** Some mercury gas exchange flux results and techniques within the Lake Ontario/St. Lawrence River ecosystem.

Site de mesure	Méthode d'estimation	Milieu et période	Direction (volatilisation vs dépôt)	Flux de mercure mesuré (ng/m <sup>2</sup> /h)			
				N	Min.	Max.	Médian
Lac Ontario							
Rive sud	Modèle	Eau (juillet 1998)	Volatilisation	13	0,91	9,07	1,94
Rive nord	Modèle	Eau (juillet 1998)	Volatilisation	12	~ 0	2,79	0,71
Fleuve Saint-Laurent (Kingston à Brockville)	Modèle	Eau (juillet 1998)	Volatilisation	97	0,02	9,28	2,98
Lac Saint-François	Chambre à flux	Eau (juillet 1995)	Volatilisation	134	~ 0	0,96	0,31
			Dépôt	266	~ 0	0,51	0,19
Haut Saint-Laurent Saint-Anicet	Chambre à flux Chambre à flux	Pâturage (juillet 1995) Neige (déc. 1999 à mars 2000)	Volatilisation	348	0,62	8,29	1,81
			Volatilisation	5 997	~ 0	7,70	0,07
			Dépôt	7 694	~ 0	4,66	0,07
Lac Saint-Pierre	Chambre à flux	Marécage sec (juillet et août 1999)	Volatilisation	5 057	~ 0	2,39	0,83
			Dépôt	42	~ 0	1,52	0,08
	Chambre à flux	Marécage inondé (mai 2000)	Volatilisation	2 974	~ 0	7,13	0,52
			Dépôt	114	~ 0	0,47	0,05

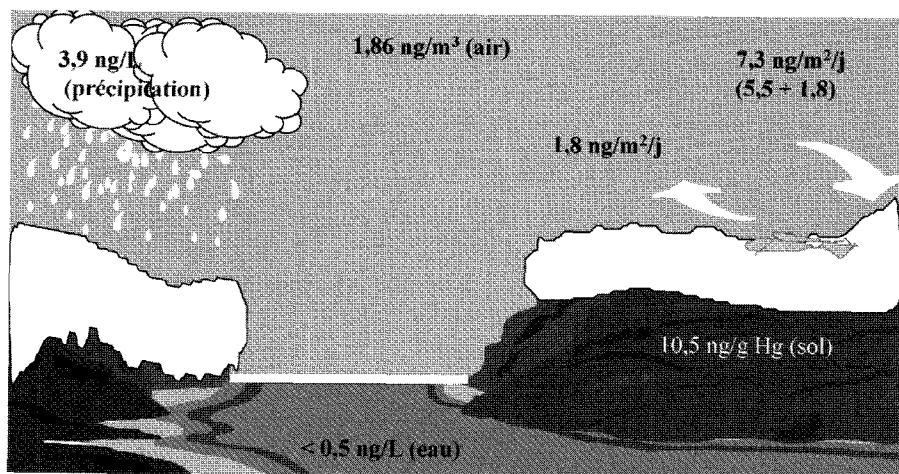
sols, des mécanismes thermodynamiques, tel que l'enthalpie de volatilisation, semblent importants dans la volatilisation du mercure (POISSANT et CASIMIR, 1998).

Globalement, les échanges surface-atmosphère gazeux du mercure semblent faibles : Ainsi, les valeurs des dépôts gazeux du mercure dans l'écosystème lac Ontario/fleuve Saint-Laurent oscillent entre 0 et 4,66 ng/m<sup>2</sup>/h alors que les valeurs de volatilisation varient entre 0 et 9,28 ng/m<sup>2</sup>/h. La volatilisation médiane du mercure est de 0,77 ng/m<sup>2</sup>/h alors que les dépôts gazeux médians sont d'environ un ordre de grandeur inférieur (0,075 ng/m<sup>2</sup>/h). Ces valeurs de flux mercuriels contrastent nettement à celles mesurées dans un désert du Nevada lors d'une campagne internationale de mesures comparatives (médiane de 258 ng/m<sup>2</sup>/h) (POISSANT *et al.*, 1999).

Les figures 1 et 2 montrent le budget du mercure estimé pour le Haut Saint-Laurent en périodes estivale et hivernale. Les concentrations médianes de mer-



**Figure 1** Budget estival du mercure dans la région du Haut Saint-Laurent.  
*Summertime Mercury budget in the Upper St. Lawrence River region.*



**Figure 2** Budget hivernal du mercure dans la région du Haut Saint-Laurent.  
*Wintertime Mercury budget in the Upper St. Lawrence River region.*

cure dans l'air sont supérieures en hiver (1,86 vs. 1,50 ng/m<sup>3</sup>) alors que les teneurs médianes dans les précipitations sont supérieures en été (10,0 ng/L vs. 3,9 ng/L). La dynamique saisonnière n'agit pas seulement sur les concentrations mais également sur les flux de mercure. Les dépôts totaux (humide et sec) en été sont contrebalancés par la volatilisation (32,4 vs. 35,4 ng/m<sup>2</sup>/j) au-dessus des sols, tandis qu'au-dessus des eaux ils ne le sont pas. Les dépôts totaux au-dessus des surfaces d'eau sont de 28,8 ng/m<sup>2</sup>/j alors que la volatilisation n'est que de 3,6 ng/m<sup>2</sup>/j. Ainsi, lorsque le mercure pénètre la colonne d'eau, il serait séquestré et pourrait devenir potentiellement disponible pour la biosphère et/ou l'entraînement dans les sédiments ou vers l'aval.

En hiver, la situation est tout autre. Les dépôts totaux sont nettement plus grands que la volatilisation (7,3 vs. 1,8 ng/m<sup>2</sup>/j) et seule la portion humide contribue à l'accumulation du mercure sur les surfaces. Le terme de dépôts gazeux contrebalance celui de la volatilisation. Les échanges air-eau sont pour leur part compromis dus à la présence du couvert de glace.

#### 4 – CONCLUSION

Les échanges surface-atmosphère du mercure gazeux sont variables dans le temps et dans l'espace. Bien que le modèle de la double couche montre que la grande partie des écosystèmes aquatiques sont en sursaturation par rapport à la constante d'Henry, des observations *in situ*, à l'aide de techniques de chambre à flux, montrent que des dépôts gazeux sont également possibles. Cependant, ces dépôts gazeux semblent faibles. Ainsi, les valeurs des dépôts gazeux du mercure dans l'écosystème lac Ontario/fleuve Saint-Laurent oscillent entre 0 et 4,66 ng/m<sup>2</sup>/h alors que les valeurs de volatilisation varient entre 0 et 9,28 ng/m<sup>2</sup>/h. Globalement, la volatilisation médiane du mercure est de 0,77 ng/m<sup>2</sup>/h alors que les dépôts gazeux médians sont d'environ un ordre de grandeur inférieur (0,075 ng/m<sup>2</sup>/h).

En été, l'ensemble des dépôts atmosphériques semble être mis à contribution lors de la volatilisation du mercure au-dessus des sols. Il semble que la majeure partie de cette volatilisation soit en fait de la réémission vers l'atmosphère. En hiver, seule la portion gazeuse semble être réémise vers l'atmosphère.

Ainsi, les dépôts totaux du mercure sont plus importants pour les écosystèmes aquatiques, l'été que l'hiver. En fait, les résultats suggèrent un gain net de mercure, en été, dans la colonne d'eau suite à des dépôts atmosphériques. Cependant, la neige accumulée sur les surfaces pourrait libérer une quantité appréciable de mercure lors des fontes, moment critique de l'année lors du foisonnement de la reproduction biologique.

Contrairement aux travaux de XIAO *et al.*, 1991, les valeurs de flux de mercure mesurées sont plus importantes au-dessus des sols que de l'eau.

#### REMERCIEMENTS

L'auteur remercie Conrad BEAUVAIS, Alain CASIMIR, Philippe CONSTANT et Martin PILOTE d'Environnement Canada pour leur assistance au cours des diverses campagnes de mesure. Des remerciements spéciaux sont adressés aux Drs Marc AMYOT (INRS-Eau) et David LEAN (Université d'Ottawa) pour leurs collaborations ainsi qu'à l'équipage du CCGS *LIMNOS*.

## RÉFÉRENCES BIBLIOGRAPHIQUES

- AMYOT M., MIERLE G., LEAN D.R.S., McQUEEN D.J., 1994. Sunlight-induced formation of dissolved gaseous mercury in lakes water, *Environ. Sci. Technol.*, 28, 2366-2371.
- AMYOT M., LEAN D.R.S., POISSANT L., DOYON M-R., 2000. Distribution and transformation of elemental mercury in the St. Lawrence River and Lake Ontario, *CJFAS*, 57 (suppl.1), 155-163.
- FITZGERALD W.F., 1986. Cycling of mercury between the atmosphere and Oceans. In: P. BUAT MÉNARD (ed), *The role of Air-Sea exchange in Geochemical cycling*, D. Reidel Publishing Compagny, 363-408.
- GUSTIN M.S., CASIMIR A., EBINGHAUS R., EDWARDS G., FITZGERALD C., KEMP J., KOCK H.H., LINDBERG S.E., LONDON J., MAJEWSKI M., MARSIK F., OWENS J., POISSANT L., PILOTE M., RASMUSSEN P., SCHAEDELICH F., SCHNEEBERGER D., SOMMER J., TURNER R., VETTE A., WASHLAGER D., XIAO Z., 1999. The Desert STORMS Project: Intercomparison of Mercury Fluxes Measured in situ With Seven Field Chambers and Four Micrometeorological Methods, Steamboat Springs, Nevada. *Journal of Geophysical Research (JGR)*, 104, D17, 21831-21844.
- LISS P., SLATER P.G., 1974. Flux of Gases across the Air-Sea Interface, *Nature*, 247, 181-184.
- MUNTHE J., McELROY W.J., 1992. Some aqueous reactions of potential importance in the atmospheric chemistry of mercury. *Atmos. Environ.* 26A, 553-557.
- NRIAGU J.O., J.M. PACYNA, 1988. Quantitative Assessment of Worldwide Contamination of Air, Water, and Soils by Trace Metals, *Nature*, 333, (12) 134-139.
- POISSANT L., 1997. Field observation of total gaseous mercury behaviour: Interactions with ozone concentration and water vapour mixing ratio in air at a rural site, *Water, Air, and Soil Pollution*, 97, 341-353.
- POISSANT L., 1998. Preferred source of atmospheric total gaseous mercury in the St-Lawrence River Valley. *Atmospheric Environment*, 33, 2537-2547.
- POISSANT L., 2000. Total gaseous mercury in Québec (Canada) in 1998. *The Science of the Total Environment*, Vol 259, Iss 1-3, 191-201.
- POISSANT L., AMYOT M., PILOTE M., LEAN D.R.S., 2000. Mercury Water-air exchange over the upper St. Lawrence River and the Lake Ontario, *Environ. Sci. Technol.*, 34, 3069-3078.
- POISSANT L., CASIMIR A., 1998. Water-air and soil-air exchange rate of total gaseous mercury measured at background sites. *Atmospheric Environment*, 32 (5), 883-893.
- POISSANT L., PILOTE M., 1998. Mercury concentrations in single event precipitation in southern Québec. *The science of the total environment*, 213, 65-72.
- POISSANT L., PILOTE M., 2000. Baie St-François Wetland (Québec) Mercury Air-Surface Exchange Experiments, Contribution Number: 1076, *Silver anniversary*, International Conference on Heavy Metals in the Environment, August 6-10, 2000, Ann Arbor, MI.
- POISSANT L., PILOTE M., CASIMIR A., 1999. Mercury flux measurements in a naturally enriched area: correlation with environmental conditions during the nevada STORMS (Nevada Study and tests of the Release of mercury from Soils), *Journal of Geophysical Research (JGR)*, 104, D17, 21845-21857.
- POISSANT L., RANCOURT P., HARVEY B., 1995. Relations mesurées en milieu rural au sud du Québec (Canada) entre la concentration de la vapeur mercurielle atmosphérique et quelques facteurs environnementaux. *Pollution atmosphérique*, 141, 52-60.
- XIAO Z.F., MUNTHE J., SCHROEDER W.H., LINDQVIST O., 1991. Vertical fluxes of volatile mercury over forest soil and lake surfaces in Sweden, *Tellus*, 43B, 267-279.