

Document public

Le mercure et ses composés Comportement dans les sols, les eaux et les boues de sédiments

Rapport final

BRGM/RP-51890-FR
juin 2003

Document public

Le mercure et ses composés Comportement dans les sols, les eaux et les boues de sédiments

Rapport final

BRGM/RP-51890-FR
juin 2003

Étude réalisée dans le cadre des opérations
de Service public du BRGM 2001-01POL301
et de la convention MEDD-BRGM 50/2001 (études)

J.F. Thomassin, S. Touze
Avec la collaboration de
Ph. Baranger et Ph. Freyssinet

Mots clés : Mercure, Produits mercuriels, Déchets mercuriels, Comportement, Sols, Eaux, Boues, Toxicité, Dépollution, Réglementation.

En bibliographie, ce rapport sera cité de la façon suivante :

Thomassin J.F., Touzé S. avec la collaboration de Baranger Ph. (2003) – Le mercure et ses composés. Comportement dans les sols, les eaux et les boues de sédiments. BRGM/RP-51890-FR, 119 p., 20 fig., 4 ann.

© BRGM, 2003, ce document ne peut être reproduit en totalité ou en partie sans l'autorisation expresse du BRGM.

Synthèse

Cette étude, organisée dans le cadre des opérations de Service public du BRGM 2001-01POL301 et de la convention MEDD-BRGM 50/2001 (étude 5), est réalisée avec la collaboration de la DPPR-SEI-Bureau de la pollution des sols et des pollutions radioactives.

Elle s'inscrit dans une politique de connaissances des métaux dangereux pour l'homme. Ce document est destiné à apporter des informations sur l'état des connaissances aux techniciens de l'environnement qui abordent des problèmes liés au mercure.

L'utilisation du mercure en Amérique du Nord et en Europe a atteint un sommet à la fin des années 1970, et n'a cessé de décliner depuis. Progressivement, son utilisation a été interdite dans de nombreux produits (thermomètres, piles, peintures...) et procédés de fabrication (industrie du papier...). Chaque secteur environnemental affecté par le mercure fait l'objet de programmes d'études comportementales. De même, chaque procédé industriel utilisant encore le mercure fait l'objet d'un programme de reconversion dans des technologies sans mercure.

Le mercure est naturellement présent dans les trois compartiments de l'environnement : l'eau, l'air et les sols. Le cycle global du mercure est compliqué en raison de la volatilité du mercure élémentaire (Hg^0). Cette propriété permet au mercure de se déplacer dans l'atmosphère, dans une séquence d'émissions aux nombreuses étapes, incluant son transport, son dépôt et sa réémission.

Il est émis, dans l'environnement, à partir de sources naturelles issues du dégazage de la croûte terrestre et de sources anthropiques. Les sources anthropiques peuvent être diffuses (amalgame, thermomètre...) ou ponctuelles (incinérateur, industrie du chlore, métallurgie des métaux non ferreux...). On le rencontre naturellement dans les eaux à des concentrations allant de 0,01 à 12 ng/l ; dans les sols entre 0,03 et 0,15 mg/kg et de 1 à 4 ng/m³ dans l'air. Dans les sols qui ont été pollués par des industries travaillant avec le mercure, les teneurs peuvent varier de 40 à 500 mg/kg dans le composite des premiers 20 cm.

Le mercure est un métal liquide et volatil à température ambiante. Il est extrait du minerai de cinabre. Il est présent dans l'environnement sous les formes inorganiques aux degrés d'oxydation 0, I ou II, et sous les formes organiques aux degrés d'oxydation I ou II. Il s'associe avec de nombreux éléments pour donner des formes mercurielles qui regroupent les composés mercureux et mercuriques, les composés organiques, les amalgames et le mercure particulaire.

Afin de mieux comprendre les interactions du mercure avec son environnement, des technologies spécifiques et sophistiquées ont été développées pour échantillonner et analyser cet élément et ses spéciations. Le mercure total est analysé par génération de vapeur froide couplée à un spectromètre d'absorption atomique ou de fluorescence atomique. L'analyse des spéciations organiques du mercure est réalisée en associant la séparation par chromatographie à une étape de détection par spectrométrie.

L'échantillonnage et la préparation des échantillons doivent faire l'objet d'une attention particulière en raison de la volatilité et du caractère liquide du Hg.

Les informations sur le comportement du mercure ont été développées pour trois des compartiments naturels entrant dans son cycle : les sols, les eaux et les sédiments.

Le mercure présent dans les sols est issu de l'héritage du fond géochimique d'une part, et du cumul des apports anthropiques d'autre part. Le mercure déversé au sol est rapidement immobilisé. Il est fixé par les oxydes de fer, d'aluminium et de manganèse et surtout par la matière organique. Il se lie avec la matière organique sous forme de complexes organiques très stables. Il se concentre principalement dans la partie superficielle des sols et se retrouve dans la fraction solide fine du sol.

Les différentes formes chimiques du mercure dans les eaux dépendent, principalement, du pH, de la présence ou de l'absence de matières organiques, du potentiel d'oxydo-réduction du milieu et de la concentration en matière en suspension. La présence de la matière organique favorise la production de dérivés mercuriels méthylés, tandis que la matière en suspension joue un rôle important dans le transport du mercure dans les eaux.

Les sédiments constituent un des réservoirs le plus important de mercure dans l'environnement. Les transferts du mercure entre les sédiments et le milieu aquatique peuvent favoriser l'accumulation du mercure dans les sédiments. Les conditions d'enfouissement des particules et les conditions d'oxydo-réduction, déterminent la formation des différentes formes chimiques du mercure.

Le mercure et ses dérivés possèdent un fort potentiel de bioaccumulation et de bioamplification dans le milieu aquatique. Il s'accumule (bioaccumulation) dans les poissons, les invertébrés, les mammifères marins et les plantes aquatiques, sa concentration augmente en même temps que le niveau trophique (bioamplification). Le méthylmercure est le principal composé mis en cause dans ces phénomènes.

Les concentrations de mercure en fin de chaîne alimentaire peuvent atteindre de très fortes valeurs et avoir des effets toxiques sur le porteur. En effet, le méthylmercure est un neurotoxique pour la plupart des vertébrés. Chez l'homme, il génère des lésions irréversibles des centres nerveux et des reins. Sa toxicité varie dans des proportions considérables selon l'état dans lequel il se présente.

Le comportement du mercure dans l'air, les sols et les eaux, est influencé par les apports anthropiques.

L'utilisation industrielle du mercure décroît chaque année sauf dans l'orpaillage. Malgré cette diminution, des volumes relativement importants de déchets sont encore générés. Pour illustrer son utilisation et les déchets qui en découlent, deux exemples seront développés, l'industrie du chlore et l'amalgame dentaire.

Devant cette baisse d'usage, le recyclage du mercure vers l'industrie, n'est plus assuré par manque de marché. Le démantèlement d'équipements industriels va générer des quantités importantes de ce métal qu'il conviendra de stocker sans espoir de le réutiliser dans les conditions actuelles.

Les sols pollués par le mercure sont principalement traités par voie thermique et par lixiviation hydro-métallurgique après excavation du matériau. Ces procédés permettent de réutiliser le sol sain et de récupérer la totalité du mercure.

D'autres méthodes permettent d'immobiliser le mercure à l'aide de produits chimiques ou de confiner le sol pollué dans des enceintes. Ces procédés doivent faire l'objet d'un suivi analytique permanent.

La législation en matière de normes de rejets par les ICPE oblige à la surveillance et aux analyses régulières en mercure contenu dans les eaux, l'air et les solides. Elle impose des méthodes de prélèvement et d'analyses. Il existe des normes de concentration en mercure à respecter dans les produits utilisés et consommés. Les lieux de travail sont aussi tenus de respecter des valeurs d'exposition au mercure.

Sommaire

1. Généralités	13
1.1. Histoire du mercure	13
1.2. Les différentes formes du mercure	13
1.3. Le mercure dans l'environnement	15
1.3.1. Distribution du mercure dans l'environnement	15
1.3.2. Sources naturelles et anthropiques d'émissions de mercure	17
1.3.3. Cycle global du mercure	18
2. Chimie du mercure et des produits mercuriels	21
2.1. Propriétés physico-chimiques.....	21
2.2. Les spéciations du mercure.....	23
2.2.1. Les amalgames	24
2.2.2. Composés mercurieux.....	24
2.2.3. Composés mercuriques.....	24
2.2.4. Composés organiques.....	25
2.3. Informations synthétiques sur les données physico-chimiques du mercure.....	26
2.4. Le processus de méthylation	27
2.5. Méthodes d'analyses du mercure et de ses composés	29
2.5.1. Analyse du mercure total dans les solides	31
2.5.2. Analyse des spéciations	31
2.5.3. Les méthodes de détection (tabl. 10)	33
2.6. Les méthodes d'analyse <i>in situ</i> avec des appareils portables	35
3. Comportement du mercure et de ses composés dans les sols, les eaux et les sédiments	37
3.1. Comportement du mercure et de ses composés dans les sols	37
3.1.1. Concentrations du mercure dans le sol	37
3.1.2. Spéciation du mercure dans les sols	39
3.1.3. Transferts et répartition du mercure dans les sols.....	44
3.2. Comportement du mercure et de ses composés dans les eaux.....	46
3.2.1. Concentrations du mercure dans les eaux	46

3.2.2. Spéciation du mercure dans les eaux.....	47
3.3.3. Influence des facteurs environnementaux sur la répartition du mercure dans les eaux (tabl. 19).....	50
3.3. Comportement du mercure et de ses composés dans les sédiments	50
3.3.1. Concentrations du mercure dans les sédiments.....	51
3.3.2. Spéciations du mercure dans les sédiments	52
4. Mercure dans la biosphère et toxicité	55
4.1. La bioaccumulation du mercure dans la chaîne Trophique	55
4.2. La toxicité du mercure	57
4.2.1. Valeurs de référence	58
5. Mercure et industrie	61
5.1. Usages et rejets mercuriels dans l'industrie	61
5.1.1. Usages actuels du mercure	61
5.1.2. Rejets.....	63
5.1.3. Exemple de l'industrie du chlore	64
5.1.4. Exemple de l'industrie dentaire.....	68
5.2. Recyclage et traitements des déchets mercuriels	70
5.3. Les procédés de dépollution.....	72
5.3.1. Traitements des sols et des déchets solides	72
5.3.2. Cas d'une pollution de sol issue d'un déversement de mercure métal en surface de sol	77
5.3.3. Traitement des eaux	78
6. Réglementation	81
6.1. La politique de gestion des déchets	81
6.1.1. Politique européenne et française	81
6.1.2. Les centres de stockage des déchets	81
6.2. Les ICPE installations classées pour la protection de l'environnement.....	83
6.2.1. Généralités	83
6.2.2. Prélèvements, consommation d'eau, émissions des ICPE.....	84
6.3. Valeurs limites liées à l'utilisation des boues	89
6.3.1. Réglementation européenne	89
6.3.2. Réglementation française	90
6.4. Qualité des eaux destinées à la consommation humaine	91

6.4.1. Réglementation européenne	91
6.4.2. Réglementation française	91
6.5. Denrées destinées à l'alimentation humaine	93
6.6. La gestion des sols pollués.....	93
6.6.1. Valeurs guides proposées	93
6.6.2. Prescription et objectifs des travaux de réhabilitation.....	93
6.7. Valeurs d'exposition au mercure sur les lieux de travail.....	94
7. Conclusion	95
Bibliographie.....	97

Liste des figures

Fig. 1 - Concentration en mercure total mesuré dans un environnement propre. Moyennes mondiales (Craig <i>et al.</i> , 1986).....	16
Fig. 2 - Rejets de mercure vers l'atmosphère, par secteur, en France durant l'année 2000. (CITEPA http://www.citepa.org).	18
Fig. 3 - Schéma du cycle du mercure, (Mason et al 1994).	19
Fig. 4 - Diagramme d'équilibre Eh-pH de Hg-O-H-S-Cl (Brookins 1988).....	23
Fig. 5 - Liaisons du mercure et dérivés mercurieux et mercuriques.	26
Fig. 6 - Mobilité et devenir des formes solubles du mercure.	42
Fig. 7 - Sorption sur hydroxyde de fer. (D.A.Dzombak et F.M.M. Morel 1990).....	43
Fig. 8 - Echanges Hg ²⁺ et Hg ⁰ entre les phases sol et atmosphère.....	44
Fig. 9 - Comportement du mercure dans les sols.	45
Fig. 10 - Répartition simplifiée de Hg ²⁺ et des autres formes du mercure en milieu aquatique peu riche en MO.	47
Fig. 11 - Profil de concentration du Hg et Pb du lac « Big Bam West »	52
Fig. 12 - Bioamplification du MMHg dans le réseau alimentaire.....	56
Fig. 13 - Procédé simplifié d'une usine de chlore utilisant du mercure.....	64
Fig. 14 - Schéma des flux intégrés dans le simulateur.	65

Fig. 15 - Évolution de la quantité de mercure dans les rejets d'usine pour une production de chlore de 250 000 t/an.	67
Fig. 16 - Schéma simplifié de la filière amalgame dentaire.	68
Fig. 17 - Schéma détaillé de la filière mercure dans la dentisterie.	69
Fig. 18 - Schéma de traitement d'un procédé thermique de matériaux indurés.	73
Fig. 19 - Schéma de traitement physique de préconcentration du mercure.	76
Fig. 20 - Diagramme du ratio de concentration des différentes spéciations du mercure en fonction du pH et de la concentration en ions Hg^{2+} , en eau douce et eau de mer (d'après Stumm et Morgan)	115

Liste des tableaux

Tabl. 1 - Le mercure et les principaux composés mercuriels	14
Tabl. 2 - Concentrations en mercure mesurées en France (INERIS 2000).	16
Tabl. 3 - Principales sources d'émissions anthropiques de mercure.	17
Tabl. 4 - Sources naturelles et anthropiques d'émissions de mercure vers l'atmosphère dans le monde en 1997 en t/an (Porcella <i>et al</i> 1994).	18
Tabl. 5 - Caractéristiques physico-chimiques du mercure et de ses	22
Tabl. 6 - Solubilité de certains métaux dans le mercure (Habashi).	24
Tabl. 7 - Résumé des informations sur le mercure et ses composés	28
Tabl. 8 - Influence de paramètres majeurs sur la méthylation du mercure.	29
Tabl. 9 - Principales méthodes d'analyses du mercure total en fonction de la matrice.	30
Tabl. 10 - Méthodes de quantification du mercure et limites de détection.	32
Tabl. 11 - Appareils portables utilisés pour l'analyse d'orientation.	34
Tabl. 12 - Teneurs naturelles de mercure total par type de roches en France. (Rapport BRGM Barbier et Piantone, 2001).	37
Tabl. 13 - Sols en France. Teneurs en mercure total (INRA) http://orleans.inra.fr/gammes3.htm	38

Tabl. 14 - Teneur en mercure total dans des sols suivant la profondeur.....	39
Tabl. 15 - Teneurs moyennes en métaux trace par horizon (en mg/kg sol sec) (Valentin-Rouy et Houet, 1997).....	41
Tabl. 16 - Teneur en mercure dans les eaux douces et le milieu marin en France (OSPAR 2000).....	46
Tabl. 17 - Teneurs de référence en mercure dans les systèmes aquatiques mondiaux (Ullrich <i>et al.</i> , 2001).	46
Tabl. 18 - Principaux composés du mercure présents dans les eaux naturelles.....	47
Tabl. 19 - Influence de certains paramètres sur la spéciation du mercure dans le milieu aqueux.	50
Tabl. 20 - Teneurs de référence en mercure dans les systèmes aquatiques mondiaux (Ullrich <i>et al.</i> , 2001).....	51
Tabl. 21 - Concentrations en contaminant dans les matériaux dragués.....	51
Tabl. 22 - Concentration en mercure dans certains organismes de la baie de Seine entre 1986 et 1987 (Costa <i>et al.</i> , 1990).....	56
Tabl. 23 - Valeurs normales de référence du mercure total présent chez l'homme (OMS/IPCS, http://www.who.int/pcs/).	58
Tabl. 24 - Valeurs toxicologiques de référence du mercure et de ses composés.	58
Tabl. 25 - Doses quotidiennes de mercure absorbées par l'homme en ng/j.....	59
Tabl. 26 - Mercure dans les déchets des industries Française en 1993	63
Tabl. 27 - Répartition du mercure dans les types de rejets	67
Tabl. 28 - Répartition des rejets de mercure après simulation.	70
Tabl. 29 - Organisation des CET.	82
Tabl. 30 - Mercure 82/176 et 84/156 et décision PARCOM 90/3.	85
Tabl. 31 - Méthodes de références officielles de la surveillance des effets.....	87
Tabl. 32 - Méthodes analytiques pour les éléments-traces.	89
Tabl. 33 - Seuils en éléments mercure dans les sols, boues et apports cumulés.	90
Tabl. 34 - Limites de qualité des eaux douces superficielles utilisées ou destinées à être utilisées pour la production d'eau destinée à la consommation humaine.....	92

Tabl. 35 - Valeurs guides en Hg, en matières de pollution des sols et des eaux.	93
Tabl. 36 - Valeurs France d'exposition moyennes (VME).....	94
Tabl. 37 - Indice biologique d'exposition au mercure inorganique.....	94
Tabl. 38 - Sites naturels comportant du mercure en France (source BRGM).	107
Tabl. 39 - Minéraux porteurs de mercure autres que le mercure natif Hg ⁰	111
Tabl. 40 - Production de mercure primaire dans le monde (source BRGM).....	119
Tabl. 41 - Le négoce du mercure en France (source BRGM).	119

Liste des annexes

Ann. 1 - Présence naturelle de mercure en France.....	105
Ann. 2 - Les minéraux porteurs de mercure	109
Ann. 3 - Les composés du mercure et les eaux	113
Ann. 4 - Négoce et production de mercure primaire.....	117

1. Généralités

1.1. HISTOIRE DU MERCURE

Connu depuis plus de 2 000 ans, le mercure est mentionné dans les écrits des Grecs et des Romains. Le cinabre (HgS), principal minéral exploité pour générer du mercure, paraît avoir été utilisé comme colorant avant que le mercure métal ne le soit pour sa capacité à concentrer les métaux précieux. La consommation de mercure est restée faible jusqu'au 16^es où elle commença à croître avec son utilisation dans l'amalgame de l'argent destiné à produire la monnaie.

Le développement de l'industrie au XIX^e siècle voit la consommation de mercure s'orienter vers son utilisation dans la thermométrie, la mesure des pressions et dans la fabrication des contacts électriques.

Actuellement, le mercure est reconnu comme métal dangereux dont l'utilisation dans certains secteurs de l'industrie est interdite ou en voie d'élimination (cathodes Hg dans l'industrie du chlore, la thermométrie...). De nos jours, le mercure se retrouve également, en très petite quantité, dans des ordinateurs portatifs, les piles, des téléphones, certains équipements d'éclairage de pointe et dans les freins anti-blocage de voitures fabriquées en 2002. Les utilisateurs de mercure ou de produits mercuriels sont en diminution constante et les industries chimiques font l'objet de suivis et de contrôles importants quant à leurs rejets. Actuellement, la production de mercure primaire est faible, et la majeure partie du mercure utilisé provient du recyclage des déchets contenant cet élément et des sous-produits générés par les industries minières et métallurgiques.

Néanmoins, la consommation de mercure dans l'artisanat aurifère reste importante et se démarque de la tendance actuelle de diminution d'usage. En effet, depuis plusieurs siècles, le mercure est utilisé dans le secteur artisanal de la mine aurifère. L'utilisation du mercure a entraîné et entraîne toujours des contaminations importantes du milieu environnant les mines. C'est le cas, par exemple, de la région du bassin amazonien qui est touchée par la fièvre de l'or depuis les années 1970.

1.2. LES DIFFÉRENTES FORMES DU MERCURE

Le mercure n'est pas un métal indispensable pour la vie de l'espèce humaine. Il fait partie de la catégorie des métaux lourds. Il est classé comme élément très dangereux pour l'homme et les écosystèmes. Il est présent dans l'environnement sous deux formes :

- inorganique avec les degrés d'oxydation 0, I ou II ;
- organique avec les degrés d'oxydation I ou II.

Le tableau suivant recense les principaux composés du mercure, leurs définitions et leurs formules. Il est fréquent de trouver dans la littérature des noms différents pour un même composé, afin de limiter les incertitudes, seuls les termes du tableau seront utilisés dans le reste du document.

Termes utilisés dans ce document	Autres termes rencontrés dans la bibliographie	Définition	Symbole/formule	Exemples
Mercure élémentaire	Etat fondamental du mercure	Mercure de valence 0	Hg ⁰ ou Hg(0)	
Mercure divalent	Ions mercuriques libres	Mercure de valence 2	Hg ²⁺ ou Hg (II)	
Composé mercureux	Sel, élément, produit mercureux	Composé mercuriel de valence 1	Hg (I)	HgCl ou Hg ₂ Cl ₂ calomel
Composé mercurique	Sel, élément produit mercurique	Composés mercuriels de valence 2	Hg (II)	Hg(OH) ₂ , HgCl ⁺ , HgCl ₂ (CH ₃) ₂ Hg
Composé organique du mercure	Mercure organique ou organo-métallique ou organo-mercuriel	Le composé possède, au moins, du mercure et un élément organique	Hg (II)	CH ₃ Hg ⁺ , (CH ₃) ₂ Hg, CH ₃ HgCl, complexes humiques
- Dérivé mercuriel méthylé	Mercure méthylé	Le composé possède, au moins, du mercure et un groupe méthyle (CH ₃)	Hg (II)	CH ₃ Hg ⁺ , (MMHg), CH ₃ HgCl, CH ₃ HgOH,
- Dérivé mercuriel diméthylé	Mercure diméthylé Dérivés alkylés	Le composé possède, au moins, du mercure et un groupe diméthyle (CH ₃) ₂	Hg (II)	(CH ₃) ₂ Hg, (MDHg)
- Méthylmercure MeHg	Monométhylmercure MMHg	CH ₃ Hg	Hg (II)	CH ₃ Hg
<i>NB : le terme méthylmercure peut être généralisé aux dérivés mercuriels méthylés</i>				
Composé inorganique du mercure	Complexe, sel, mercure inorganique	Le composé possède, au moins, du mercure et un élément inorganique	Hg (II)	HgS, HgCl ⁺ , HgCl ₂ , HgOH ⁺ , HgOH ₂

Tabl. 1 - Le mercure et les principaux composés mercuriels

Il existe aussi du mercure dit « particulaire », c'est-à-dire que le mercure peut se lier avec des particules telles que les matières minérales ou organiques en suspension (détritus organiques, argiles...). La particule mise en jeu sert de support au mercure ou à ses différentes formes de spéciations. On retrouve du mercure particulaire dans l'air, les sols et les eaux.

1.3. LE MERCURE DANS L'ENVIRONNEMENT

Le mercure est un élément chimique constituant la croûte terrestre, il est présent dans l'environnement sous ces différentes formes, élémentaire, inorganique ou organique. Il est émis naturellement dans l'environnement par le dégazage de l'écorce terrestre, les volcans, l'érosion des sols et des roches... Depuis l'industrialisation, une partie du mercure dans l'environnement provient aussi, de sources anthropiques.

En mouvement dans les différents compartiments de l'écosystème terrestre, le mercure peut être transporté depuis les sols vers les lacs et rivières, s'évaporer de leur surface, être érodé par le vent ou propulsé par les volcans et transporté dans l'air par le vent, puis déposé au sol, sur la terre ou sur l'eau où le cycle recommence à nouveau.

1.3.1. Distribution du mercure dans l'environnement

Le mercure est naturellement présent dans l'environnement que ce soit dans l'eau, l'air ou les sols.

AIR ET PRÉCIPITATIONS

Dans l'atmosphère, le mercure est présent à 90 % sous sa forme élémentaire Hg^0 . Le solde restant se compose, par teneur décroissante, de diméthylmercure, d'autres dérivés mercuriels méthylés et diméthylés, et pour moins de 1 % de mercure particulaire.

La présence de mercure dans l'eau de pluie résulte à la fois de la solubilité de Hg^0 dans l'eau, de son oxydation et de son adsorption subséquente sur les aérosols. La forme monométhylée, issue de la décomposition du diméthylmercure, constitue moins de 1 % du Hg dans les précipitations. Le temps de résidence des particules atmosphériques et du mercure associé est très court, de l'ordre de quelques jours. Par contre, en phase vapeur, le temps de résidence du mercure dans l'atmosphère est de l'ordre d'une année. Ainsi, une grande partie de la retombée sèche concernera les champs à proximité des sources, alors que les formes volatiles alimenteront la retombée diffuse homogénéisée à l'échelle d'un hémisphère.

EAU

Le mercure divalent, complexé ou non par des espèces organiques, est la forme la plus fréquemment rencontrée dans les eaux.

En milieu aqueux, deux réactions chimiques essentielles sont en compétition : la réduction et la méthylation. La première favorise le recyclage atmosphérique, la seconde la bioaccumulation. C'est la réduction ou la méthylation du Hg^{2+} dans les systèmes aquatiques qui vont donc modifier son comportement et déterminer sa mobilité, sa biodisponibilité et sa toxicité.

ROCHES-SOL

On le trouve à l'état naturel dans le cinabre (HgS). Les roches ignées, métamorphiques et sédimentaires renferment du mercure, mais ce sont les roches ultrabasiques et alcalines, qui présentent les teneurs les plus importantes. Parmi les roches sédimentaires, les schistes bitumineux sont les plus riches en mercure.

Le cinabre contient 86,2 % de mercure. Les minerais de plomb et de zinc contiennent des traces de mercure.

Le mercure présent naturellement dans le sol provient aussi des dépôts atmosphériques et sédimentaires des eaux de surface.

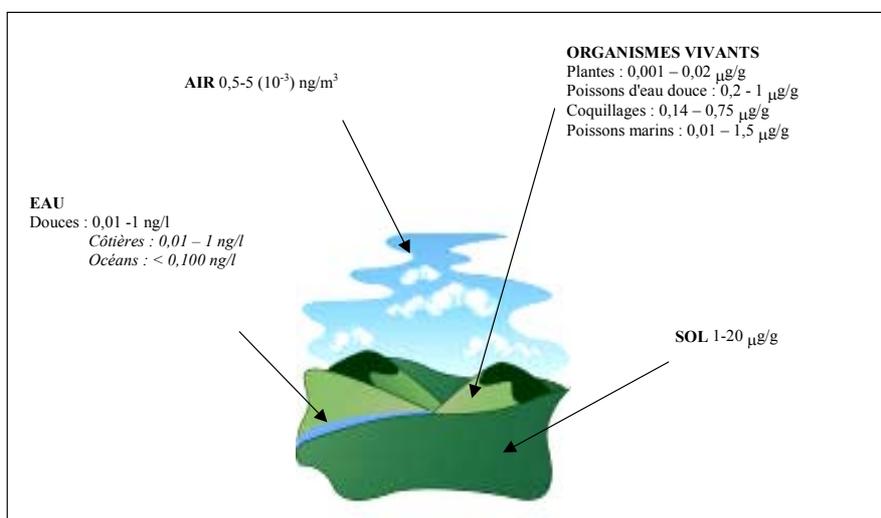


Fig. 1 - Concentration en mercure total mesuré dans un environnement propre. Moyennes mondiales (Craig et al., 1986).

Le tableau 2 donne des indications sur les données des concentrations ubiquitaires de mercure en France dans les différents compartiments de l'environnement.

Unités =>	Sols	Air	Eaux								
			Eau souterraine	Lacs	Rivières	Mers	Eau de pluie	Sédiments	Poissons		Plantes
									Eau douce	Mer	
	mg/kg	ng/m ³	ng/L	ng/L	ng/L	ng/L	ng/L	mg/kg	mg/kg	mg/kg	mg/kg
Hg total	0,03 à 0,15	1 à 4	0,5 à 15	2 à 12	0,01 à 6	0,05 à 3					
Méthyle mercure				0,04 à 0,8			< 0,5 à 0,6	< 0,4	0,2 à 7	0,01 à 1,5	< 0,1

Tabl. 2 - Concentrations en mercure mesurées en France (INERIS 2000).

1.3.2. Sources naturelles et anthropiques d'émissions de mercure

Le mercure peut être émis dans l'environnement par les processus naturels, dégazage de la croûte terrestre et évaporation à partir des eaux. Il s'échappe aussi des failles et des fissures géologiques profondes de la croûte terrestre et des volcans. Les plantes peuvent ingérer du mercure du sol pendant leur croissance et le libérer lorsqu'elles pourrissent.

Les émissions naturelles de mercure se produisent principalement sous la forme de vapeurs de mercure élémentaire (Hg^0).

Les activités humaines dégagent aussi du mercure dans l'environnement. Le mercure est utilisé dans diverses activités industrielles. Les industries émettent du mercure dans le milieu naturel à travers leurs rejets gazeux, liquides et solides.

Le tableau 3 présente les différentes sources anthropiques. Les sources diffuses proviennent de l'utilisation courante de produits contenant du mercure, ainsi que le stockage de ces produits dans les déchets ménagers ; elles sont difficilement quantifiables et sont peu étudiées. Les sources ponctuelles sont dues à un certain nombre de procédés industriels, ils ont une localisation définie ce qui permet d'avoir un meilleur suivi de leurs rejets.

Sources diffuses		
Rupture des lampes - thermomètres Travaux des laboratoires Amalgames Sites d'enfouissement sanitaire		
Sources ponctuelles		
Sources de combustion	Fabrication (manufacture)	Autres sources
Incinérateurs des déchets municipaux Chaudières commerciales et industrielles Incinérateurs des hôpitaux Incinérateurs des déchets dangereux Incinérateurs de boues Crématoriums	Industrie du chlore Orpillage Industrie du ciment Industrie de pâtes et de papier Manufacture d'instruments Production secondaire du Hg Appareils électriques Fabrication de chaux Noir de charbon Production primaire du plomb Production primaire du cuivre Recyclage de lampes Piles	Énergie géothermique

Tabl. 3 - Principales sources d'émissions anthropiques de mercure.

En France, le Centre Interprofessionnel Technique d'Etudes de la Pollution Atmosphérique (CITEPA) estime que les rejets de mercure vers l'atmosphère étaient

de 15 t pour l'année 2000. Les secteurs prédominants sont (fig. 2) :

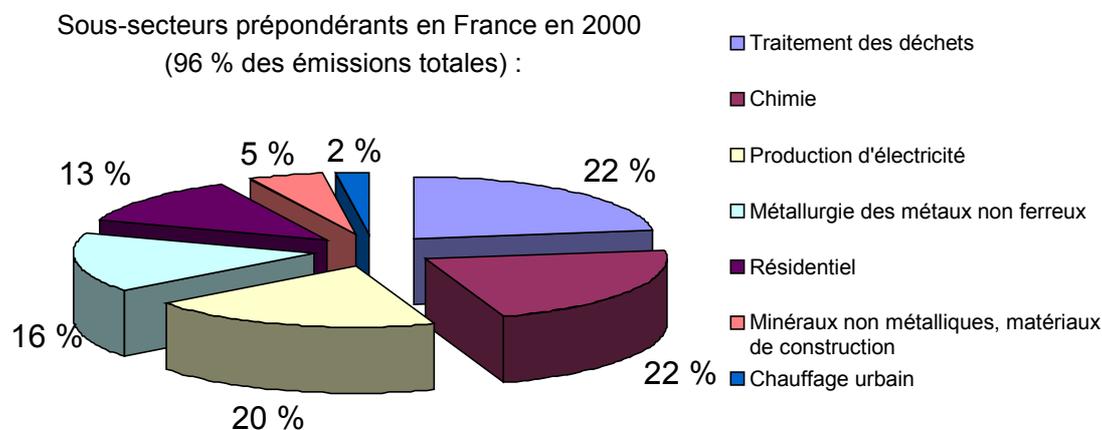


Fig. 2 - Rejets de mercure vers l'atmosphère, par secteur, en France durant l'année 2000. (CITEPA <http://www.citepa.org>).

Le tableau 4 compare les principales sources naturelles ou anthropiques d'émissions de mercure vers l'atmosphère. On peut voir qu'à l'échelle mondiale, les principales émissions atmosphériques anthropiques proviennent de la combustion du charbon et des déchets solides. Même si la part des émissions anthropiques a diminué du fait de la diminution d'usage du mercure, elle représente en 1997 plus de 50 % des rejets mondiaux.

Sources naturelles et anthropiques d'émissions de mercure à l'atmosphère (t .a ⁻¹)			
Sources naturelles		Sources anthropiques	
Poussières naturelles	50	Combustion de charbon	2 100
Cristaux de sels marins	20	Production de plomb	10
Volcans	1 000	Production de cuivre /nickel	120
Feux de forêt	20	Incinération des résidus	1 200
Solides en suspension continentales	20	Combustion du fuel et du bois	180
Particules volatiles continentales	610	Industrie du chlore	7
Sources marines	770		
Total	~ 2 500	Total	~ 3 600

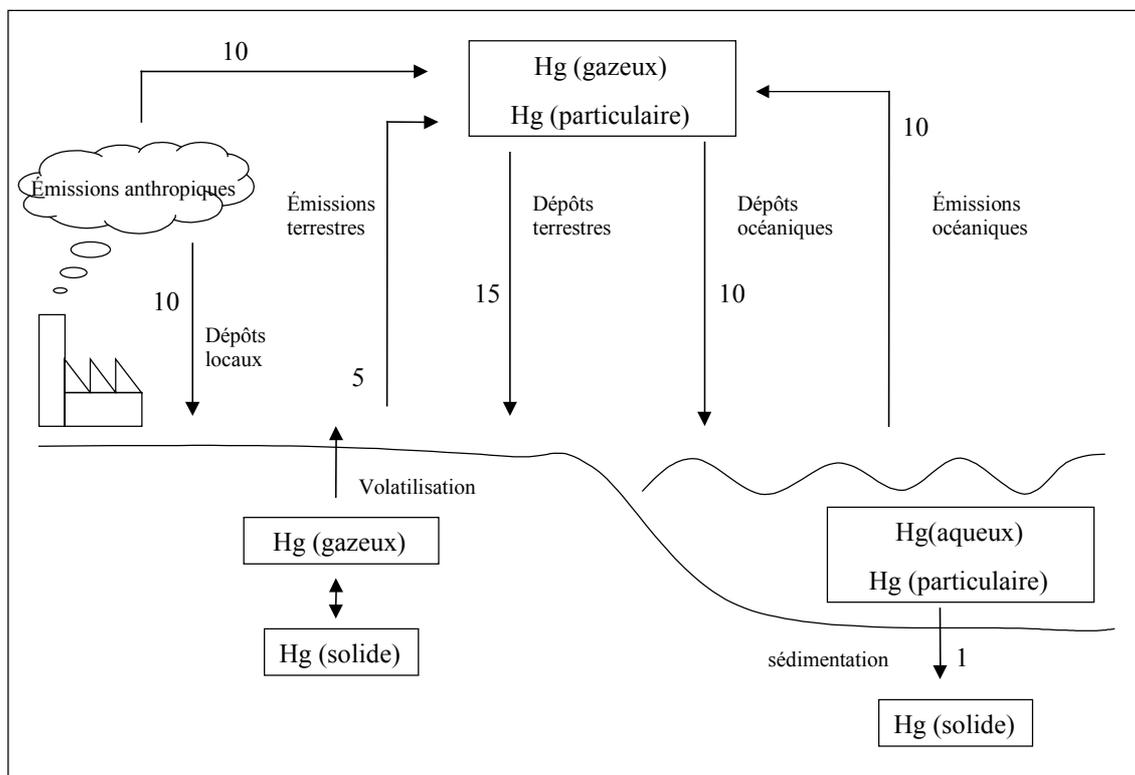
Tabl. 4 - Sources naturelles et anthropiques d'émissions de mercure vers l'atmosphère dans le monde en 1997 en t/an (Porcella et al 1994).

1.3.3. Cycle global du mercure

Le cycle global du mercure est compliqué en raison de la volatilité du mercure élémentaire (Hg⁰). Cette propriété permet au mercure de se déplacer dans l'atmosphère, dans une séquence d'émissions aux nombreuses étapes incluant son transport, son dépôt et sa ré-émission. Le mercure provenant d'émissions à source

ponctuelle peut demeurer à un endroit précis dans l'environnement ou être transporté à l'échelle régionale ou même à l'échelle mondiale.

Le transport atmosphérique est le mécanisme principal par lequel le mercure est distribué et disséminé dans l'environnement, à la différence de nombreux autres polluants métalliques qui suivent les voies d'érosion ou de lixiviation. Le mercure peut pénétrer l'atmosphère sous forme de gaz Hg(vapeur) ou lié à d'autres particules aéroportées Hg (particulaire) et circuler autour de notre planète jusqu'à ce qu'il en soit extrait. Le mercure s'évacue principalement de l'atmosphère sous la forme de Hg^{2+} dans les pluies, les brouillards, la neige (dépôts humides) ; par contre, il peut également s'éliminer par dépôt direct ou « sec » (fig. 3).



L'unité de flux est le Million de molles par an (Mmol/an)

Fig. 3 - Schéma du cycle du mercure (Mason et al 1994).

Dans les sols et sédiments, la réduction biologique de la forme oxydée du mercure conduit à la formation de mercure métal volatilisable transférable au milieu aqueux où il forme des complexes avec des ligands organiques et inorganiques et où il s'associe avec la matière organique dissoute ou particulaire.

Dans les sédiments, le mercure peut être transformé en méthylmercure volatile et toxique où il entre dans la chaîne alimentaire par bioaccumulation successive.

2. Chimie du mercure et des produits mercuriels

Les principales caractéristiques du mercure sont les suivantes:

- seul métal **liquide** à température ambiante, entre -10° et $+40^{\circ}$ °C. Il se divise par agitation en fines gouttelettes. C'est aussi le seul métal dont la température d'ébullition soit inférieure à 357° °C ;
- métal qui se caractérise par une extrême volatilité ;
- métal qui se combine très facilement avec d'autres métaux (formation d'amalgames), aux composés soufrés inorganiques ou organiques (carbonées) ;
- métal dit « lourd » dans la classification de Mendeleïev, il possède une « masse atomique » de 200 (hydrogène =1) et une densité élevée de $13,6 \text{ t/m}^3$ qui facilite la ségrégation.

2.1. PROPRIÉTÉS PHYSICO-CHIMIQUES

Le mercure est un métal argenté liquide à température ambiante dont la pression de vapeur est élevée.

Très peu soluble dans l'eau, Hg^0 possède un coefficient de répartition atmosphère-eau extrêmement élevé, et se trouve donc en faible quantité dans le milieu aquatique.

N° atomique	80
Masse atomique	$200,6 \text{ g.mol}^{-1}$
Point de fusion	-39°C
Point d'ébullition	357°C
Masse volumique	$13,6 \text{ g/cm}^3$ à 20°C
Résistivité	$95,8 \cdot 10^6 \text{ ohm/cm}$ à 20°C
Valence	+ 1, + 2

Le mercure peut adopter trois degrés d'oxydation :

- Hg^0 (métallique) ;
- Hg^+ (mercureux) ;
- Hg^{2+} (mercurique).

En plus des sels mercureux et mercuriques, ce métal peut également former des composés organiques. Le procédé le plus courant de transformation du métal divalent en composé organique est la méthylation. Elle se déroule principalement en milieu aqueux et relève d'activités bactériennes dans des milieux aquatiques privés d'oxygène et riches en matière organique. Les composés de mercure organique les plus connus sont le méthylmercure et le diméthylmercure. Les composés organiques du mercure, malgré leur relative stabilité, sont susceptibles d'interragir avec les molécules des organismes vivants et peuvent aussi se dégrader.

À température ordinaire et à sec, le mercure n'est pas oxydé par l'air, mais en présence de traces de vapeur d'eau, l'oxydation peut se produire lentement. Elle peut être accélérée par des impuretés métalliques ou des radiations. Le soufre et les halogènes se combinent facilement au mercure à température ordinaire.

	Mercure	Oxyde mercurique	Chlorure mercurique	Chlorure mercurieux calomel	Sulfure mercurique	Sulfate mercurique	Chlorure de méthylmercure	Diméthylmercure
Formule	Hg	HgO	HgCl ₂	Hg ₂ Cl ₂	HgS	HgSO ₄	CH ₃ HgCl	C ₂ H ₆ Hg
Masse molaire	200.59	216.61	271.52	472.09	232.65	296.68	251.1	230.66
Point de fusion	- 38.9 °C	Décompose 500 °C	276 °C	Sublimation à 385 °C	Sublimation à 580 °C	Décompose avant 550 °C		
Point d'ébullition à Patm.	356.6 °C		302 °C		584			
Densité t/m ³	13.55	11.14	5.4	7.15	8.1	6.47	4.06	3.19
Densité de vapeur (air = 1)	6.93		9.8		5.39			
Tension de vapeur (en Pa)	0.16 à 20 °C 1.69 à 50 °C 11.84 à 80 °C	9,2 ^E -12 à 20 °C 12 000 à 360 °C	13 à 100 °C 347 à 150 °C 3200 à 200 °C	0,009			1,76 à 20 °C	8,3 ^E +03 à 20 °C
CteHenry/ Volatilité H = Pa m ³ /Mol	729	3,76 ^E -11	3,69 ^E -5				1,90 ^E -05	646
Hydro-solubilité à 20 °C à 100 °C	0.02 mg/L 0.6 mg/L	52 mg/L 410 mg/l	66 g/L 584 g/l	2 mg/L	0.01 mg/L	Hydrolysé	0,1 g/l	1 g/L

Tabl. 5 - Caractéristiques physico-chimiques du mercure et de ses principaux composés.

Le diagramme Eh-pH suivant a pour but de préciser en fonction de deux paramètres (Eh et acidité), les conditions d'équilibre des réactions d'oxydo-réduction des processus de précipitation et de solubilisation en solution aqueuse. Il permet d'observer les champs de stabilité des composés solides ou des différentes espèces solubles. Cela permet de mieux comprendre le comportement des éléments dans des contextes géologiques différents.

Ce diagramme permet d'apprécier les domaines d'activité de différents complexes du mercure en solution :

Espèces	Ph	Eh(V)
HgO	8	0.6
Hg ⁰	8	0.1
HgS	4	0
Hg ²⁺	2	0.9

On peut voir que le système est complexe et que toute modification du pH ou du potentiel d'oxydo-réduction se traduira par un comportement différent de ce système.

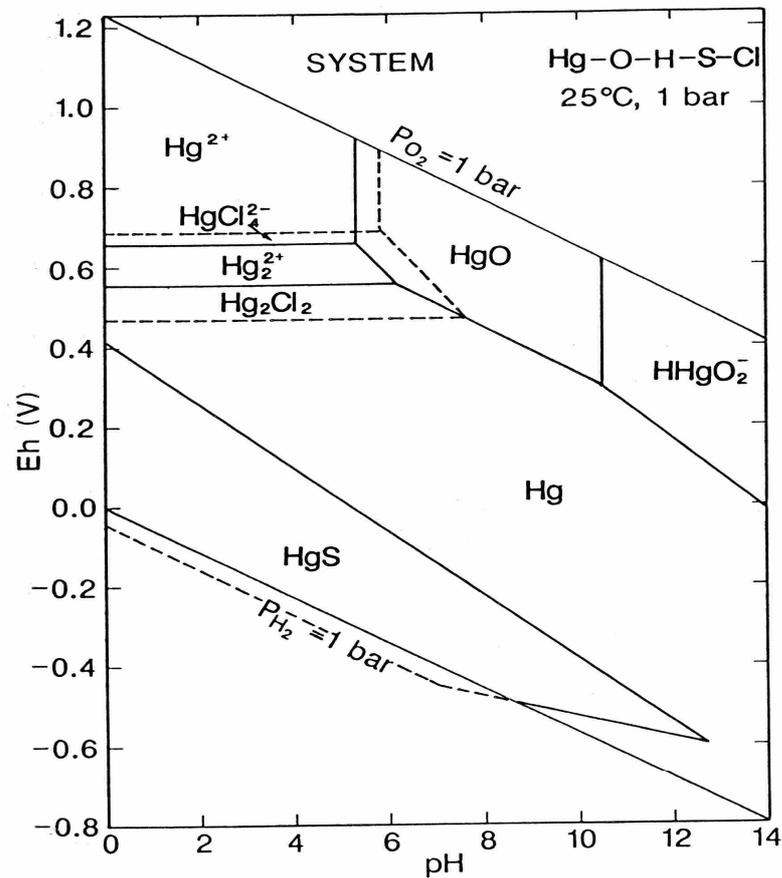


Fig. 4 - Diagramme d'équilibre Eh-pH de Hg-O-H-S-Cl (Brookins, 1988).

2.2. LES SPÉCIATIONS DU MERCURE

Le mercure s'associe avec de nombreux éléments pour donner des formes mercurielles qui regroupent les amalgames, les composés mercureux et mercuriques et les composés organiques.

2.2.1. Les amalgames

L'action des métaux sur le mercure conduit à la formation d'alliages métalliques, souvent liquides à la température ordinaire et portant le nom d'amalgames. Initialement, le nom d'amalgame était réservé à la substance obtenue par action de l'or sur le mercure. Il est actuellement utilisé pour désigner les systèmes analogues formés avec les autres métaux. Il existe deux sortes d'amalgames, ceux obtenus en saturant le mercure par un métal étranger et ceux résultant de l'analyse thermique des composés binaires Hg-métal. Le mercure réagit pratiquement avec tous les métaux et particulièrement avec les métaux alcalins et alcalino-terreux. La solubilité des métaux dans le mercure croît avec l'augmentation de la température.

Désignation de l'amalgame	% massique de mercure dans l'amalgame à 20 °C
dentaires	45 à 75
Na (production de soude)	0.62
Au	0.131
Zn	1.99
Pb	147
Cd	5.0
Ag	0.035
Al	0.002

Tabl. 6 - Solubilité de certains métaux dans le mercure (Habashi).

2.2.2. Composés mercureux

S'il n'y a pas d'ambiguïté sur la structure de l'ion mercurique Hg^{2+} , il faut savoir que l'ion mercureux doit s'écrire $(\text{Hg}_2\text{Hg})^{2+}$: deux atomes de mercure y sont liés par covalence, le mercure montrant ainsi un seul degré d'oxydation + I. Les composés mercureux sont obtenus par action d'un acide sur du mercure en excès. Les sels mercureux dérivent d'une base faible et, par conséquent, seront hydrolysés en solution. **Ces composés sont relativement instables et ont tendance à se dismuter en mercure et en composés mercuriques. Les sels mercureux forment également des complexes peu stables.**

2.2.3. Composés mercuriques

Le mercure à l'état mercurique forme des composés stables avec l'azote, le chlore, le brome, l'iode et le soufre ; il forme également des composés avec l'oxygène et le fluor, mais les liaisons dans ces composés sont facilement rompues.

Halogénures mercuriques

Un halogénure mercurique est formé de mercure et d'un halogène.

Le fluorure, HgF_2 est essentiellement ionique, et il est hydrolysé en solution aqueuse. Contrairement au fluorure, les autres halogénures montrent un caractère covalent très marqué, surtout le chlorure mercurique HgCl_2 (sublimé corrosif). La solubilité, dans l'eau, des chlorures HgCl_2 est élevée mais très

faible pour les bromures HgBr_2 , et iodures HgI_2 . Ces composés mercuriels ont une solubilité relativement importante dans de nombreux solvants organiques.

Exemple d'halogénures mercuriques : le chlorure mercurique HgCl_2 .

Il se présente sous forme de cristaux nacrés, il est facilement soluble dans l'eau. Les cristaux émettent des vapeurs dès la température ordinaire. Les solutions aqueuses sont légèrement acides par suite de l'hydrolyse du sel.

Oxyde mercurique HgO (II) et hydroxyde Hg(OH)_2 (II)

L'oxyde mercurique s'obtient par action de l'air ou de l'oxygène sur le mercure au-dessous de $300\text{ }^\circ\text{C}$. C'est un oxyde basique soluble dans les acides dilués, mais peu soluble dans l'eau. Il se décompose en mercure et oxygène sous l'effet de la lumière ou de hautes températures. Il existe une variété jaune et une variété rouge.

L'hydroxyde de mercure Hg(OH)_2 existe en solution aqueuse, mais il n'a jamais pu être isolé.

Sulfure mercurique HgS (II)

Le sulfure mercurique HgS fraîchement précipité est noir, le sulfure noir se transforme par chauffage en cinabre de couleur rouge. Il est pratiquement insoluble dans l'eau.

Sulfate mercurique HgSO_4 (II)

Le sulfate mercurique se présente sous la forme d'une poudre cristalline blanche, noircissant à la lumière. Il s'hydrolyse dès qu'il est en contact avec l'eau.

Autres sels

Parmi les sels mercuriques présentant un caractère ionique très marqué, on peut citer le nitrate et le perchlorate. Ils sont hydrolysés en solution et ne sont donc stables qu'en milieu acide. Les cyanures, oxalates, phosphates et thiocyanates se rapprochent des halogénures et sont, par conséquent, peu ou pas dissociés en solution.

2.2.4. Composés organiques

La liaison covalente entre le mercure et le carbone est particulièrement forte et remarquable par son inertie chimique. Un nombre important de composés organiques mercuriques sont connus, ils possèdent des propriétés chimiques et physiologiques intéressantes. Les composés organiques du mercure sont de la forme CH-Hg-X . Ils peuvent provenir de sources anthropiques ou naturelles ; certaines bactéries ont la capacité de transformer les composés inorganiques du mercure en composés organiques du mercure. Les composés organiques du mercure peuvent être facilement absorbés par les plantes et les animaux.

Monométhylmercure (CH₃)Hg

Le monométhylmercure est produit par les bactéries anaérobies qui interagissent avec le mercure inorganique dans les sédiments marins et les eaux douces. Il se lie aux protéines des muscles des poissons et entre en s'accumulant dans la chaîne alimentaire jusqu'à intoxiquer les populations qui se nourrissent des poissons les plus carnivores. C'est un poison extrêmement dangereux.

Diméthylmercure, (CH₃)₂Hg (II)

Le diméthylmercure est un liquide volatile, il est formé dans les sols à partir du mercure inorganique par des bactéries aérobies ou anaérobies. Il est soluble dans l'éthanol et le diéyle d'éther. En solution acide, il est hydrolysé en dérivé du monométhylmercure.

Chlorure de méthyle mercure, HgCH₃Cl (II)

Le chlorure méthylmercure (HgCH₃Cl) est un composé qui est facilement soluble dans la graisse, il franchit facilement les membranes des cellules. Il n'est pas facilement éliminé par l'organisme qui a tendance à l'accumuler.

2.3. INFORMATIONS SYNTHÉTIQUES SUR LES DONNÉES PHYSICO-CHIMIQUES DU MERCURE

La figure 5 donne quelques exemples d'amalgames et de composés mercureux, mercuriques et organiques suivant leur valence.

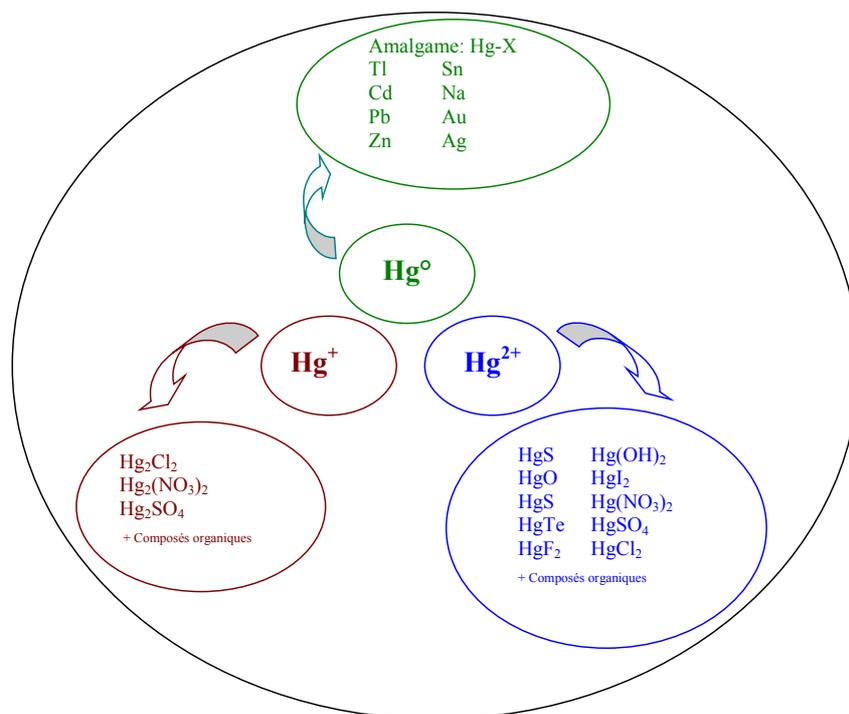


Fig. 5 - Liaisons du mercure et dérivés mercureux et mercuriques.

Le tableau 7 est un résumé des informations vues précédemment. Il détaille pour chaque composé du mercure, ses propriétés les plus significatives et sa présence dans les différents compartiments de l'environnement.

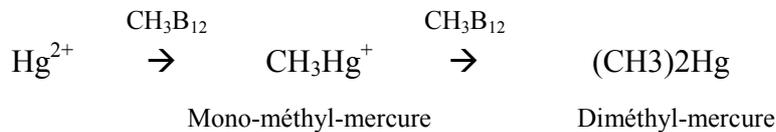
La solubilité du composé dans l'eau à température ambiante est déterminée par les valeurs suivantes : $S < 150 \text{ mg/l}$ = insoluble à peu soluble, $150 \text{ mg/l} < S < 10\,000 \text{ mg/l}$ = peu soluble à soluble, $S > 10\,000 \text{ mg/l}$ = soluble à très soluble, MED BRUNO.

Les croix (X) indiquent que le composé est présent dans ce compartiment de l'environnement. L'absence de croix ne signifie pas exclusivement que l'élément est totalement absent du milieu, mais plutôt qu'il y est rarement présent ou en faible quantité.

2.4. LE PROCESSUS DE MÉTHYLATION

La méthylation est le processus le plus important qui entre dans le cycle du mercure au niveau des eaux et des sols. Il tient une part prépondérante en matière d'effets toxicologiques sur les animaux et les humains.

Le méthylmercure (MeHg ou CH_3Hg^+) est le résultat de la méthylation biologique ou chimique du mercure inorganique Hg^{2+} appelé substrat de méthylation.



où CH_3B_{12} représente l'action des organismes.

Le processus de méthylation peut s'inverser sous l'action de la lumière et est alors dénommé déméthylation.

Le mercure est transformé en méthylmercure sous l'action de bactéries sulfato-réductrices, la réaction est optimale en milieu anoxique (absence d'oxygène) ; ainsi, l'activité sulfato-réductrice et la concentration en sulfures libres vont avoir un rôle essentiel dans la méthylation du mercure. Les principaux paramètres directeurs de cette réaction sont :

- la concentration en bactéries ;
- les quantités de sédiments et de matières en suspension ;
- l'acidité du milieu, voire sa neutralité, favorisent la formation du méthylmercure alors qu'un milieu basique favorisera la formation de diméthylmercure.

Dans un milieu acide la mobilité du méthylmercure est importante, cette propriété augmente les risques de contamination de la végétation aquatique.

Nom	Valence	Formule	Présence naturelle dans				Forme à T ambiante	Stabilité à T ambiante	Solubilité à T ambiante		Remarques
			air	eau	sol	Vivant			eau	autres	
Mercurure élémentaire	0	Hg ⁰	X	X	X	X	Liquide	Stable	Insoluble	HNO ₃ , H ₂ SO ₄	Volatile
Ion mercurique libre	2	Hg ²⁺	X	X	X	X	-	-	-	-	-
Complexes de mercure inorganiques											
Acétate mercurique	2	Hg(C ₂ H ₃ O ₂) ₂					Solide cristallisé		Soluble	HNO ₃ , H ₂ SO ₄	
Chlorure mercurique (calomel)	1	Hg ₂ Cl ₂			X		Solide cristallisé		Peu soluble		
Chlorure mercurique	2	HgCl ₂		X			Solide cristallisé	Stable	Soluble	Alcool	
Halogénures mercuriques	2	HgF ₂					Solide cristallisé	Instable	Décompose	HNO ₃ , insoluble dans les solvants organiques	
Hydroxyde mercurique	2	Hg(OH) ₂		X			Corps dissous		Non isolé en solution aqueuse		
Oxyde mercurique	2	HgO					Solide cristallisé	Instable	Très peu soluble	Acide et insoluble dans l'alcool	
Sulfate mercurique	2	HgSO ₄					Solide cristallisé		Décompose	Acide et insoluble dans l'alcool	
Sulfure mercurique (cinabre)	2	HgS			X		Solide cristallisé	Stable	Insoluble	Solution alcaline et insoluble dans l'alcool	Présence naturelle importante
Complexes de mercure organiques											
Monométhyle de mercure	2	CH ₃ Hg ⁺		X	X	X	N'existe pas à l'état libre			Basés	
Diméthyle de mercure	2	(CH ₃) ₂ Hg	X	X	X	X	Liquide	Stable	Très peu soluble	Ethanol	Volatile
Chlorure de méthyle mercurique	2	CH ₃ HgCl		X			Solide cristallisé	Stable	Très peu soluble	Lipide	

Tabl. 7 - Résumé des informations sur le mercure et ses composés.

La déméthylation par photolyse (action de la lumière) est un processus essentiellement atmosphérique. En effet, dans l'eau, les composés organo-mercuriels sont fortement associés à la matière en suspension et sont donc peu soumis à l'action de la lumière.

De nombreux micro-organismes assurent, par voie enzymatique, la dégradation du méthylmercure en Hg^{2+} puis en Hg^0 .

- **Paramètres directeurs de la méthylation du mercure**

Beaucoup de paramètres interviennent dans le processus de méthylation.

Le tableau 8 regroupe les tendances générales.

pH	Les études sur l'influence du pH obtiennent des résultats hétérogènes.
[sulfure]	[sulfure] plus importante dans la mer que dans l'eau douce. La présence de sulfure favorise la méthylation, CEPENDANT si la [sulfure] est trop importante, la méthylation est inhibée du fait de la précipitation du mercure en HgS et de sa complexation en polysulfures.
[chlorure]	[chlorure] plus importante dans la mer que dans l'eau douce. [chlorure] $\nearrow \Rightarrow \searrow$ la production de méthylmercure La présence de chlorure favorise la formation de chloro-complexes chargés négativement et donc peu disponibles pour la méthylation.
[oxygène]	[oxygène] $\searrow \Rightarrow \nearrow$ la production de méthylmercure La méthylation existe en milieu oxygène mais elle est optimale en milieu anoxique.
Température	Il a été observé que la production de méthylmercure est plus élevée en été. La température favorise l'activité microbienne et favorise la méthylation.
COD	Le COD influence le taux de méthylation de façon très différente suivant les milieux.

[] : concentration

COD : carbone organique dissout

Tabl. 8 - Influence de paramètres majeurs sur la méthylation du mercure.

2.5. MÉTHODES D'ANALYSES DU MERCURE ET DE SES COMPOSÉS

La volatilité du mercure et son affinité à se lier avec d'autres espèces obligent à prendre de nombreuses précautions quant à l'échantillonnage des sols, des eaux et des sédiments.

Les méthodes de travail utilisées actuellement permettent d'obtenir des résultats précis et fiables grâce à des précautions prises aussi au niveau des conditionnements du matériel (purification des réactifs, nettoyage du matériel, échantillonnage propre, stockage, utilisation de flacons en Teflon...) et des techniques analytiques (préparation des échantillons, séparation, détection...).

Identification	Intitulé	Domaines	Méthode	Plage	Interférences
EN 13211 (1998)	Qualité de l'air - Emissions de sources fixes	Effluents gazeux émis par les conduits ou les cheminées.		0,001 à 0,5 mg/m ³	NIM
AFNOR EN 12338 (1998) - 1483 (1997) - ISO 5666 (1999)	Qualité de l'eau	Eaux souterraines, eaux de surface et eaux usées.	Enrichissement par amalgamation <i>Divers composés du mercure (sulfure et composés organiques du mercure), ne peuvent être réduits complètement sans digestion.</i>	01 à 1 µg/l	Agent réducteur : tétrahydroborate de sodium. Interférences dues aux métaux lourds (Nickel > 1 mg/l et argent > 0,1 mg/l). Agent réducteur : chlorure d'étain (II). Interférence avec l'iode > 0,1 mg/l.
AFNOR XP T 90-113-2 (1997)	Essais des eaux	Eaux naturelles, eaux destinées à la consommation humaine, eaux de mer et la plupart des eaux résiduaires de faible charge organique.	Spectrométrie de fluorescence atomique. Méthode après minéralisation au brome vapeur froide et fluorescence atomique.	0,01 µg / l à 20 µg / l	L'étape de bromination évite les interférences liées à la formation de complexes du mercure avec la matière organique (acides fulviques).
ISO 11464 (1994)	Qualité du sol	Prétraitement des échantillons pour analyses physico-chimiques.	Séchage, broyage, tamisage, séparation et pulvérisation.	-	NIM
AFNOR ISO 11466 (1995)	Qualité du sol	Eléments en traces dans les sols et dans les matériaux similaires.	Extraction des éléments en traces solubles dans l'eau régale.		Interférence avec les matériaux riches en carbonates (> 20 % m/m en C). Il faut alors ajouter de l'acide nitrique.
EPA (1994) 7470 A	Mercuré dans les rejets liquides	Rejets liquides.	Hg est analysé par absorption atomique de la vapeur froide.	> 0,2 µg / l	Le permanganate de potassium est ajouté pour éliminer les interférences possibles du sulfure. Certains composés organo-volatils s'absorbent à la longueur d'onde du dosage du mercure et peuvent provoquer des interférences.
EPA (1994) 7471 A	Mercuré dans les solides ou semi solides	Sols, sédiments et boues.			
AFNOR X 43 - 308(1992)	Qualité de l'air- émissions de sources fixes	Fractions solides et vapeurs d'effluents gazeux canalisés.	Méthode manuelle.	0,02 à 10 mg/m ³	NIM
AFNOR NF T 90-131 (1986)	Essais des eaux	Eaux douces ou salines ayant une faible concentration en matières organiques.	Spectrométrie d'absorption atomique sans flamme. Méthode après minéralisation au brome.	> 0,2 µg / l	
FICHE INRS 024	Mercuré	NM	Hg est analysé par absorption atomique de la vapeur froide.	0,003 à 1,7 mg/m ³	NIM

NM : non mentionné; C : concentration en mercure total

Tabl. 9 - Principales méthodes d'analyses du mercure total en fonction de la matrice.

2.5.1. Analyse du mercure total dans les solides

Les méthodes de détermination de la teneur en mercure total dans les sols font appel à un traitement préalable des échantillons avant que le titrage ne soit réalisé par les détecteurs. Les produits subissent soit des procédés de digestion oxydante en milieu humide, soit des méthodes par voie sèche utilisant la combustion ou la pyrolyse (tabl. 9).

Les techniques de détection fréquemment utilisées sont la spectrométrie d'absorption atomique en vapeur froide (CVAAS), la spectrométrie par fluorescence et d'autres technologies basées sur la spectrométrie d'émission.

2.5.2. Analyse des spéciations

a) Analyse du mercure inorganique et organique

Le dosage des composés inorganiques du mercure suit les mêmes méthodes de détermination que pour le mercure total mais en supprimant la phase de réduction chimique des échantillons.

La différence entre les résultats de l'analyse de mercure total et ceux de ses composés inorganiques, donne la concentration en composés organiques.

b) Analyse des composés organiques du mercure

Il n'existe pas de méthodes normalisées pour le dosage des espèces organiques du mercure, en particulier méthyl et diméthyl mercure qui figurent parmi les formes les plus toxiques.

Les mécanismes de méthylation et de déméthylation sont encore mal connus, ce qui pose encore de nombreux problèmes en termes d'analyse et de fiabilité des dosages.

Les principales techniques d'analyse des composés organiques du mercure reposent sur l'association d'une étape de séparation par chromatographie et d'une étape de détection par spectrométrie.

La séparation peut s'effectuer par chromatographie en phase liquide ou plus couramment par chromatographie en phase gazeuse.

Les instruments de détection sont très variés :

- absorption atomique ;
- capture d'électrons ;
- fluorescence atomique ;
- association d'un plasma induit.

Méthode de détection	Limites de détection
Méthodes colorimétriques	0.01 - 0.1 µg/g
AAS spectrométrie d'absorption atomique	
Four graphite (GF AAS)	1 ng/g
Vapeur froide (CV AAS)	0.01 - 1 ng/g
AFS spectrométrie atomique par fluorescence	
Vapeur froide	0.001 - 0.01 ng/g
NAA instrumental (INAA)	1 -10 ng/g
Radio-chimique (RNAA)	0.01 - 1 ng/g
GC chromatographie phase gazeuse	
Couplée à un détecteur à capture d'électron(ECD)	0.01 - 0.05 ng/g
Couplée à un détecteur d'émission atomique (AED)	# 0.05 ng/g
Couplée à un spectromètre de masse (SM)	0.1 ng/g
avec CV AAS/AFS	0.01 - 0.05 ng/g
HPLC chromatographie phase liquide	
UV ultra violet	1 ng/ml
CV AAS	0.5 ng/ml
CV AFS	0.08 ng/ml
Détecteur électrochimique	0.1 - 1 ng/ml
ICP-MS couplé à un spectromètre de masse	0.01 ng/ml
ICP-AES couplé à un spectromètre d'émission	2 ng/ml
Spectrométrie photo-acoustique	0.05 ng
Fluorescence de rayons X	5 ng/g - 1 µg/g
Méthodes électro-chimiques	0.1 - 1 ng/g
Analyseur par film d'or (amalgamation)	0.05 µg/g

Tabl. 10 - Méthodes de quantification du mercure et limites de détection. (Horvat, 1996).

- **Étapes principales composant le traitement pour analyse :**

- *Extraction*
 - extraction au toluène ;
 - digestion micro-ondes dans l'acide nitrique ;
 - distillation suivie d'une complexation des espèces.
- *Préparation de l'extrait*
 - dérivatisation éventuelle par un agent réducteur de type NaBH₄ (dérivatisation : action de greffer une molécule sur l'espèce recherchée afin de mieux la détecter voire de l'extraire par une méthode classique) ;
 - irradiation U.V. éventuelle.
- *Dosage*
 - séparation par chromatographie (GC phase gazeuse ou HPLC phase liquide) suivie d'une quantification par l'une des méthodes de détection :
 - AAS vapeur froide (spectrométrie d'absorption atomique) ;
 - Couplage ICP/MS (Inducted Coupled Plasma/spectromètre de masse) ;
 - ECD (electron capture detector).

- **Exemples de quelques méthodes :**

- *Méthode 1630 de l'EPA encore à l'étude*
 - détermination du méthylmercure CH₃Hg dans l'eau par distillation, éthylation aqueuse, « purge and trap (amalgamation) » et spectrométrie par fluorescence atomique à vapeur froide ;
 - la gamme de concentration déterminée est de 0,02 à 5 ng/l ;
 - des interférences sont possibles si la concentration en mercure divalent Hg²⁺ est trop importante.

2.5.3. Les méthodes de détection (tabl. 10)

- **Principes de la méthode par génération de vapeur froide**

L'échantillon est traité chimiquement pour que la totalité du mercure se retrouve sous la forme mercurique Hg²⁺. Le mercure mercurique est ensuite réduit pour former du mercure élémentaire Hg⁰.

La vapeur produite par le générateur, est séparée de la phase liquide, à l'aide d'un séparateur gaz-liquide, puis entraîné par un courant d'argon :

- vers la cellule de mesure pour la méthode avec absorption atomique ;
- vers la chambre du fluorimètre pour la méthode avec fluorescence atomique.

Les atomes de mercure sont excités par une lampe à vapeur de mercure. Les atomes ainsi excités réémettent une radiation, dite de fluorescence, qui va permettre de quantifier le mercure.

Appareils	Fournisseurs	Méthode	Limite de détection	Gamme d'utilisation
Analyse de l'air et des gaz industriels				
Sir Galahad	PS Analytical LTD Banian	Amalgamation + Désorption+AFS	0.01 ng/m ³	Calibration par injection de vapeur
JEROME 431-X	Jerome MVA	Amalgamation + détection par résistance électrique	0.003 mg/m ³	Gamme 0.001 à 0.999 mg/m ³
EMP-1A	NIC Brandt Inst.	CV-AAS	0.01 mg/m ³	Gamme 0.001 à 5 mg/m ³
GLSI Hg253	Genesis Lab System	UV AAS	1 µg/m ³	1 µg/m ³ - 10 mg/m ³
Mercury Sniffer/PM-2	NIC	Amalgamation + CV AAS	0.001 ng et 0.1 ng	Gamme 0 – 5 ng et 0 - 100 ng
Mercury VM3000	Mercury Instr. et ST ² Serv.Tech.	UV absorption	0.1 µg/m ³	0.1 µg/m ³ - 2 000 mg/m ³
Mercury UT3000	Mercury Instr. et ST ² Serv.Tech	Amalgamation + UV absorption	0.1 ng/m ³	0.1 ng/m ³ - 10 000 ng/m ³
Mercury Tracker 3000	Mercury Instr. et ST ² Serv.Tech	UV-absorption	0.1 µg/m ³	0.1 µg/m ³ - 2 000 mg/m ³
EcoChem HG-MK II	EcoChem Analytics	Convertisseur thermo- catalytique + amalgamation + AAS+photomètre UV	0.1 µg/m ³	Gamme 0-45 µg/m ³ et 0-75 µg/m ³
RA-82 prospector	Ohio-Lumex	Amalgamation +	0.05 µg/m ³	50-99 999 ng/m ³ 0-75 µg/m ³
RA-915 Portable Zeeman Mercury Analyzer	Ohio-Lumex	direct Zeeman CV-AAS	2 ng/m ³	0.01 - 100 µg/m ³
Analyse des sols et sédiments				
RA915 + RP 91C	Ohio-Lumex	Pyrolyse + Zeeman CV-AAS	0.5 - 1 µg	10 000 µg
Analyse des liquides				
RA915 + RP 91	Ohio-Lumex	Digestion micro- ondes + SnCL2 + Zeeman CV-AAS	0.5 µg/l	0 - 100 µg/l

Tabl. 11 - Appareils portables utilisés pour l'analyse d'orientation.

2.6. LES MÉTHODES D'ANALYSE *IN SITU* AVEC DES APPAREILS PORTABLES

Les appareils portables analysent principalement le mercure élémentaire et total dans l'air et les gaz industriels sous certaines conditions. Ils sont rarement destinés à l'analyse des solutions et des sols. Ils ont l'avantage de pouvoir donner un résultat rapide, de fournir une sensibilité d'analyse suffisante pour effectuer, en ligne, l'orientation de travaux (recherche préliminaire de zones anormales - présélectivité de matériaux - suivi de procédé de traitement). Ces appareils n'ont pas pour vocation de remplacer ou de concurrencer les équipements fixes des laboratoires d'analyses dont les performances sont destinées à servir de références et de certifications (tabl. 11).

Principes de fonctionnement des méthodes :

- L'amalgamation directe : le courant d'air contenant du mercure passe sur un film d'or pour produire un amalgame mercure-or. La teneur en mercure est ensuite évaluée par plusieurs procédés :
 - par la mesure de la résistance électrique de l'amalgame ;
 - par désorption thermique et titrage des gaz produits par absorption atomique - vapeur froide ;
 - par mesure à l'aide d'ultrasons.
- Les gammes de teneurs vont de 0,001 à 0,999 mg/m³ Hg avec des limites de détection de l'ordre de 3 à 10 µg.m³.
- L'injection directe du gaz dans une cellule avec détermination de la teneur en mercure par :
 - absorption atomique en vapeur froide. La gamme de fonctionnement est de 0,001 à 5,00 mg/m³ ;
 - fluorescence X en utilisant une source radioactive de type Cd109.

3. Comportement du mercure et de ses composés dans les sols, les eaux et les sédiments

3.1. COMPORTEMENT DU MERCURE ET DE SES COMPOSÉS DANS LES SOLS

Hg⁰ et Hg²⁺ sont les états d'oxydation les plus fréquents du mercure dans le sol. Le mercure déversé au sol est rapidement immobilisé. Il est fixé par les oxydes de fer, d'aluminium et de manganèse et par la matière organique. Il se lie avec la matière organique sous forme de complexes organiques très stables.

Les principaux facteurs influençant les spéciations et le comportement du mercure dans les sols sont : le pH, la concentration de matière organique, le potentiel redox, la capacité d'échange cationique, la concentration en chlorures, l'aération, la composition minéralogique du sol et la texture du sol.

Les procédés qui déterminent la mobilité et la distribution du mercure dans l'environnement terrestre sont : la méthylation, l'adsorption, les réactions d'oxydo-réduction, la lixiviation, la volatilisation, la photolyse et la biodégradation.

3.1.1. Concentrations du mercure dans le sol

Les éléments métalliques en traces présents dans les sols sont issus de l'héritage du fond géochimique, des retombées atmosphériques et du cumul des apports anthropiques.

- **Fond géochimique**

Naturellement, le sol contient du mercure issu de la roche-mère sur laquelle il s'est formé. Par conséquent, le sol sera d'autant plus riche en mercure que la roche-mère l'est également. Ainsi, des sols formés sur des sables quartzeux renferment de faibles quantités de mercure (# 0,04 mg/kg) alors que ceux qui se sont formés sur des schistes sont plus riches (de l'ordre de 0,4 mg/kg) (tabl. 12).

Roches	Moyenne en ppm
Roches ultra-basiques	0,690
Roches basiques	0,078
Roches intermédiaires	0,004
Roches acides	0,069
Roches alcalines	-
Roches argileuses	0,695
Roches sableuses	0,045
Roches calcaires	0,044

Tabl. 12 - Teneurs naturelles de mercure total par type de roches en France. (Rapport BRGM Barbier et Piantone, 2001).

Les principaux minéraux porteurs de mercure sont le calomel, le cinabre, le corderoite, le livingstonite et le métacinabre. Ils ont fait l'objet d'une extraction minière afin de produire du mercure. L'annexe « les minéraux porteurs de mercure » détaille les autres minéraux porteurs de mercure.

- **Retombées atmosphériques**

Principalement issues de l'activité industrielle, ces retombées représentent l'essentiel de la source de mercure en zone urbaine. A ces retombées d'origine anthropique, s'ajoute un « bruit de fond » naturel lié à l'érosion éolienne des sols, aux éruptions volcaniques et aux feux de forêts.

- **Apports anthropiques directes**

L'apport anthropique direct sur les sols provient de certaines techniques agricoles : l'utilisation de fertilisants, de fongicides et/ou l'épandage de boues de stations d'épuration ou de compost de déchets.

Depuis les années 1970, les engrais et pesticides contenant de fortes teneurs en mercure sont interdits à la production.

L'épandage des déchets : les composts d'ordures ménagères et les boues résiduelles de stations d'épuration utilisés comme amendements organiques fertilisants représentent une source reconnue de mercure dans les sols agricoles.

Le flux annuel estimé en mercure total sur les sols agricoles français est de 1,4 t (Robert et Juste, 1997). Ces épandages doivent répondre à des normes.

- **Exemples de teneurs en mercure dans des sols cultivés (tabl. 13)**

Types de sols	Hg en mg/Kg de terre fine (< 2 mm)
Gamme de valeurs observées dans les sols « ordinaires » de toutes granulométries	0,02 à 0,10
Gamme de valeurs couramment observées dans le cas d'anomalies naturelles modérées	0,15 à 2,30

Tabl. 13 - Sols en France. Teneurs en mercure total (INRA, <http://orleans.inra.fr/gammes3.htm>).

- **Exemples de teneurs en mercure dans des sols industriels (tabl. 14)**

Exemple de teneurs en mercure dans des sols industriels qui supportent des installations utilisant ou traitant des produits contenant du mercure.

Profondeur (cm)	Cl ² et cathode Hg	Atelier de récupération de Hg	Production de PVC	Incinérateurs
Horizons	gamme moy	gamme moy	gamme moy	gamme moy
0 - 20	4,09 - 165,5 40,0	410,1 - 821,0 557,0	21,28 - 830,5 261,6	5,97 - 3663,0 161,5
40 - 60	2,04 - 49,18 9,83	10,57 - 13,36 12,36	0,67 - 44,53 9,13	37,86 - 133,2 37,86
90 - 110	0,40 - 13,15 4,95	1,36 - 47,75 18,55	0,28 - 7,26 2,23	1,94 - 45,57 12,18
140 - 160	0,48 - 7,36 2,60	1,47 - 6,55 3,28	0,25 - 1,32 0,93	0,55 - 13,98 4,90

Tabl. 14 - Teneur en mercure total dans des sols suivant la profondeur en mg/kg (Zielonka et al).

3.1.2. Spéciation du mercure dans les sols

a) Composés organiques

Dans les sols naturels et les sols pollués, les composés organiques du mercure sont présents. Le mercure n'a pratiquement été trouvé que sous la forme méthylée (mono et diméthylmercure). Il est rare de trouver des molécules comme les phénylmercures. En fait, les aryles (composés avec des groupes phényles, comme le chlorure de phénylmercure C₆H₆HgCl) et les alkoxymercures (composés avec des liaisons carbone - oxygène, comme le chlorure de méthoxyéthyl mercure, CH₃OCH₂HgCl) sont tous dégradables dans l'environnement et libèrent Hg²⁺ par des processus chimiques ou biologiques. Ils ont donc une durée de vie dans le sol assez courte, c'est pourquoi parmi les organiques on ne retrouve pratiquement que les méthyles. En revanche, **le méthylmercure est stable dans les sols.**

En règle générale, **les sols naturels contiennent moins de 0,1 % de méthylmercure** par rapport au mercure total. La part du diméthylmercure est encore plus faible. Cette proportion dépend directement de la quantité de matière organique mise en jeu. Toutefois, **le taux de méthylmercure est le plus souvent inférieur à 5 %.**

b) Le mercure dans les différentes phases du sol

Dans les sols, le mercure se répartit dans les phases solide, gazeuse et liquide.

Le mercure se concentre principalement dans la fraction solide fine du sol, une très faible proportion se répartit dans les phases aqueuse et gazeuse du sol.

Cependant, il est important de ne pas négliger ces faibles taux ; en effet, la quantité de mercure gazeux dans le sol est déterminante dans le processus de volatilisation, tandis que le mercure en solution va influencer la migration verticale et horizontale du mercure dans le profil du sol.

- **Phase solide**

Dans des conditions naturelles, le mercure se lie avec les minéraux (argiles et hydroxydes de fer) ou est adsorbé par les particules organiques.

L'affinité entre le mercure et le groupe sulfure S^{2-} de la matière organique explique les liaisons préférentielles avec la matière organique dans le cas d'un sol banal.

Dans les sols sableux qui possèdent une déficience en matière organique, le mercure se lie avec les particules minérales, particulièrement les hydroxydes de fer.

Dans la zone de pH naturel, le mercure est adsorbé sur les hydroxydes de fer qui limitent donc sa mobilité.

- **Phase aqueuse**

Le mercure présent dans la solution du sol peut représenter jusqu'à 5 % du mercure total du sol.

- Dans un sol riche en matières organiques (sol de forêt par exemple) :
 - le mercure soluble se trouve essentiellement sous la forme de complexes « non réactifs » humiques ou fulviques qui peuvent d'adsorber sur les hydroxydes de fer lorsque le pH diminue.
- Dans un sol pauvre en matières organiques (sol sableux, par exemple) :
 - le mercure soluble se trouve sous la forme de complexes « réactifs » inorganiques solubles ou peu solubles comme les chloro-complexes $(Hg_nCl_m)^{(2n-m)+}$ et les hydroxy-complexes $(Hg_nOH_m)^{(2n-m)+}$ et en moindre proportion sous formes de complexes fulviques et humiques.
- Dans les deux types de sol :
 - la fraction fine des sols contient des hydroxydes de Fe, Mn et Al, qui favorisent la formation de complexes non mobilisables.

- **Phase gazeuse**

Le mercure gazeux du sol se trouve principalement sous la forme de Hg^0 et en plus petite quantité sous la forme de diméthylmercure $Hg(CH_3)_2$. **L'éventail des teneurs naturelles de Hg^0 dans la phase gazeuse du sol évolue de 1 à 53 ng/m³ (Johnson et Lindberg 1995).** La quantité de Hg^0 est très dépendante du taux d'humidité du sol.

c) Distribution du mercure dans le sol

Dans le sol, la concentration en mercure varie avec la profondeur. Dans le cas de sols de forêts (riches en matières organiques), la plus grande accumulation de mercure se fait dans les horizons de surface. Il est probable que plus de 70 % des dépôts de mercure dus aux émissions, soient retenus par la partie supérieure du sol riche en humus (Schlüter *et al.*, 1995 ; Driscoll *et al.* 1994).

Le mercure se lie très fortement avec la matière organique et suit le profil de celle-ci. Comme la matière organique se concentre principalement à la surface des sols, la quantité de mercure va décroître avec la profondeur et marquer, dans le cas des sols cultivés, une nette discontinuité au-dessous de la couche travaillée. Les traces de mercure retrouvées dans des couches inférieures proviennent du déplacement vertical du mercure en solution où il migre principalement sous la forme de complexes humiques et fulviques.

Dans des sols faiblement chargés en matières organiques, le mercure est également fortement immobilisé dans la couche supérieure du sol (Blinov *et al.*, 1982, Hogg *et al.*, 1978). Dans le cas de sol sableux, le pH neutre ou légèrement acide (6-7) du sol favorise la concentration du mercure dans sa partie supérieure.

Le mercure lié aux particules minérales est moins mobilisable que celui lié à la matière organique parce que les composés mercuriels sont très peu solubles dans ces conditions de pH.

Il est assez difficile de prévoir la position de la couche polluée par le mercure dans le profil du sol ; mais s'il s'agit de dépôt, le mercure se retrouve généralement dans les premiers 50 cm avec les plus fortes concentrations en surface.

Les contenus argileux et organique d'un sol sont des paramètres déterminant quant à la localisation géographique du mercure dans le sol : ils jouent un rôle majeur dans la rétention du mercure dans la couche supérieure du sol.

Le tableau 15 présente une étude réalisée pour la Mission de Valorisation Agricole des Déchets (MVAD) du Haut-Rhin. Les auteurs ont montré la répartition avant épandage, des métaux en trace dans un sol de type limono-argilo-sableux à argilo-limono-sableux, de pH 6 en surface et de pH 8 en profondeur. Les résultats obtenus sont présentés dans le tableau suivant et n'ont qu'une signification ponctuelle.

Horizon	pH	Cd	Cr	Cu	Hg
0-20 cm	5.7	0.33	32	20	0.051
20-40 cm	5.9	0.33	28	21	0.051
40- 80 cm	6.6	0.28	30	22	0.038

Tabl. 15 - Teneurs moyennes en métaux trace par horizon (en mg/kg sol sec) (Valentin-Rouy et Houet, 1997).

d) La rétention

Parmi les phénomènes de rétention du mercure dans les sols, l'adsorption est le plus important.

Les composés inorganiques du mercure sont principalement adsorbés sur le sol. Toutefois, lorsque le pH est proche de la neutralité, des composés organiques du mercure peuvent aussi être fortement adsorbés.

La rétention du mercure dans le sol peut aussi se produire suite à la précipitation de produits peu solubles, principalement du mercure sulfuré (HgS) et parfois des précipités carbonatés et phosphatés.

Les composés organiques du mercure s'associent plus facilement aux particules d'origines biologiques alors que les composés inorganiques s'associent de préférence avec les particules minérales (fig. 6).

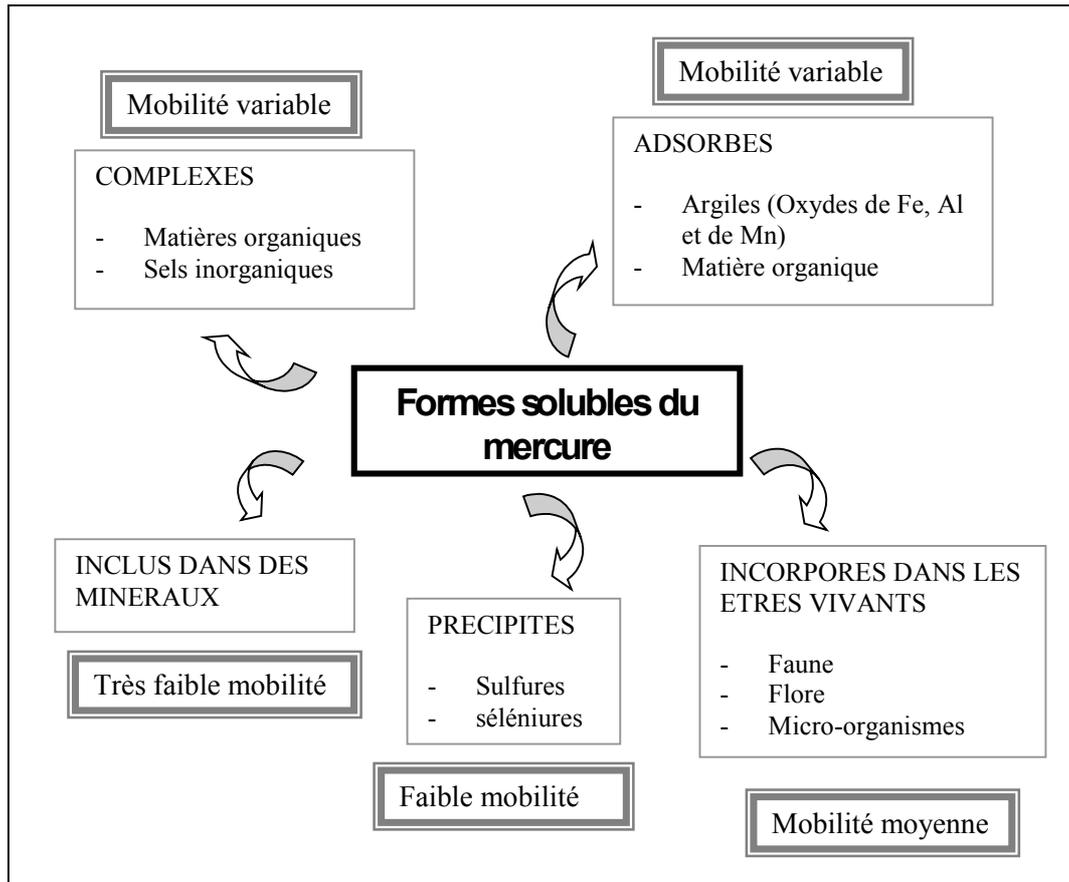


Fig. 6 - Mobilité et devenir des formes solubles du mercure.

• **En milieu acide**

L'adsorption du mercure par le sol est maximale pour des pH compris entre 3 et 5. Dans cette gamme de pH, la matière organique est la principale responsable de la sorption. Le mercure forme avec la matière organique des complexes organo-mercuriels très stables.

Dans un sol pauvre en matière organique, le mercure lié aux particules minérales peut être désorbé par une baisse du pH.

- **En milieu neutre ou basique**

Lorsque le pH croît, la matière organique se dissout et le mercure (formes organiques) devient mobile et s'adsorbe sur les matériaux argileux, les oxydes de fer ou de manganèse.

Le mercure en solution, peut être piégé par les hydroxydes de fer où, dans les conditions opératoires de cette expérience ($[Fe] = 5.60 \text{ E-4 M}$ avec une solution contenant 3.41 E-5 M en Hg) l'adsorption maximale sera de 50 % pour le pH de 9.5 (fig. 7).

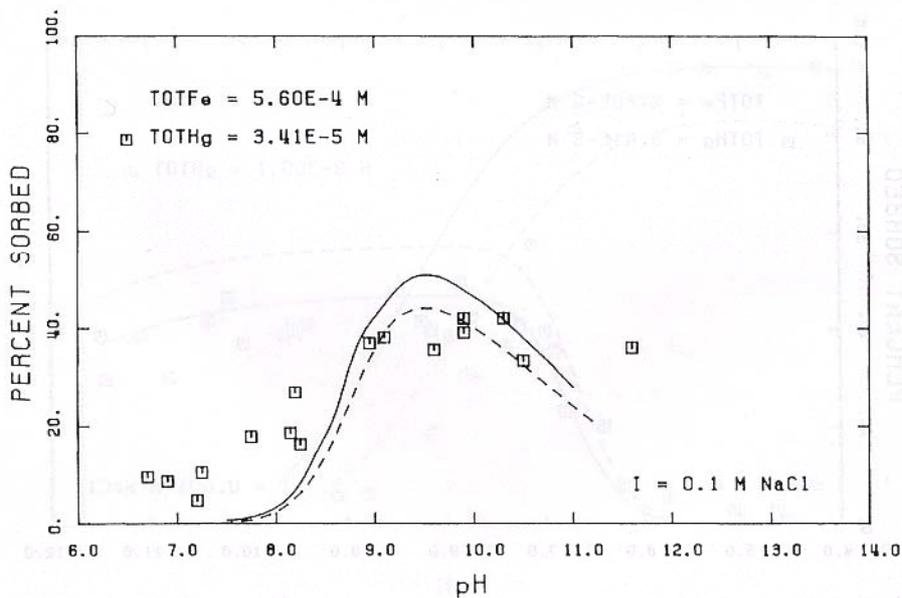


Fig. 7 - Sorption sur hydroxyde de fer. (D.A.Dzombak et F.M.M. Morel 1990).

L'adsorption du mercure par la matière organique et l'argile a pour conséquence d'en diminuer la volatilisation et son prélèvement par les plantes.

En condition d'aération difficile, le mercure s'associe préférentiellement aux composés soufrés réduits en donnant naissance à des sulfures insolubles. Dans la plupart des sols, le mercure présente une aptitude à la méthylation sous l'action des bactéries ou par réaction avec les acides fulviques issus de la matière organique du sol. Le mercure s'adsorbe sur les hydroxydes de métalliques.

3.1.3. Transferts et répartition du mercure dans les sols

a) La volatilisation

La volatilisation est le principal flux de sortie du mercure du sol

Le mercure se volatilise à partir de la phase gazeuse du sol, celle-ci est constituée principalement de Hg^0 et en plus faible quantité de méthylmercure. C'est donc sous forme de Hg^0 et de méthylmercure que le mercure est volatilisé.

Quelques espèces, volatiles ou non volatiles, peuvent être volatilisées avec l'évaporation de l'eau ; cela représente une quantité infime par rapport à la volatilisation du Hg^0 et $\text{Hg}(\text{CH}_3)_2$.

La réduction du Hg^{2+} en Hg^0 se produit principalement dans la fine couche supérieure du sol (fig. 8).

Le procédé d'évaporation du mercure depuis le sol se produit donc dans cette couche, et pour parvenir à cette couche le mercure diffuse à travers les différents horizons.

Le taux de volatilisation est fonction du type de sol. Il augmente avec la température, le pH et il diminue lorsque le contenu en matière organique augmente.

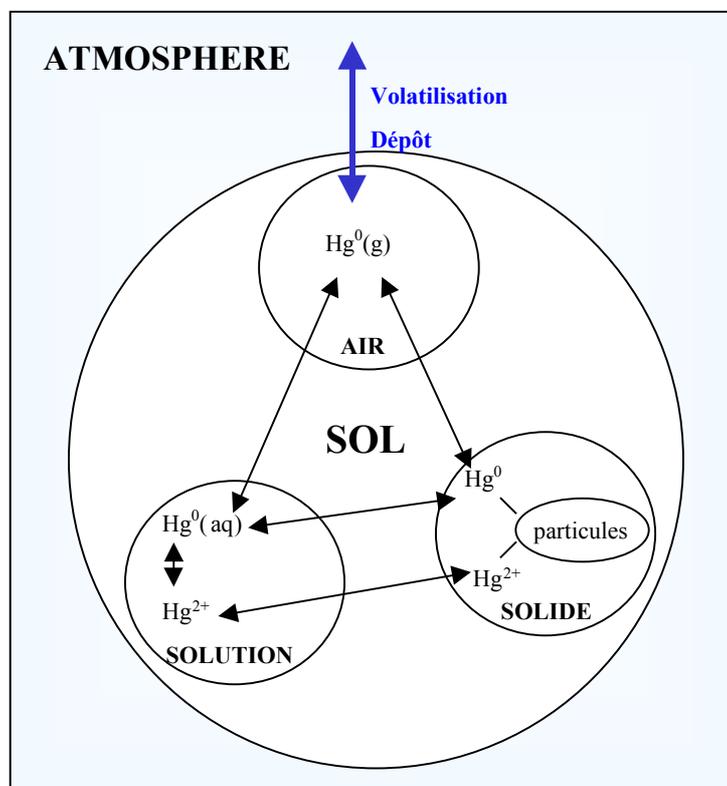


Fig. 8 - Echanges Hg^{2+} et Hg^0 entre les phases sol et atmosphère.

b) Les risques de transfert vers les horizons profonds

Il apparaît que les risques de lessivage du mercure vers les horizons profonds du profil pédologique sont faibles et ne concernent qu'un faible pourcentage du mercure du sol.

La spéciation du mercure présent dans des horizons profonds est celle de la forme soluble de mercure présente dans la solution du sol de surface s'il n'y a pas de changement de pH.

c) Les risques de transferts par ruissellement

Le mercure transféré par ruissellement peut provenir de deux sources :

- la phase dissoute de mercure présent dans la solution du sol ;
- l'entraînement physique du mercure lié à de grosses particules en suspension.

Dans la phase dissoute, on a vu précédemment que les principaux composés de mercure sont : les complexes humiques et fulviques et les complexes inorganiques solubles (les chloro-complexes et les hydroxy-complexes).

Les pluies acides peuvent donc favoriser la lixiviation organique du mercure.

L'acidité du milieu favorise la lixiviation du mercure lié à la matière organique. Par contre, le milieu alcalin favorise la lixiviation des formes inorganiques du mercure.

La figure 9 résume le comportement possible du mercure dans un sol.

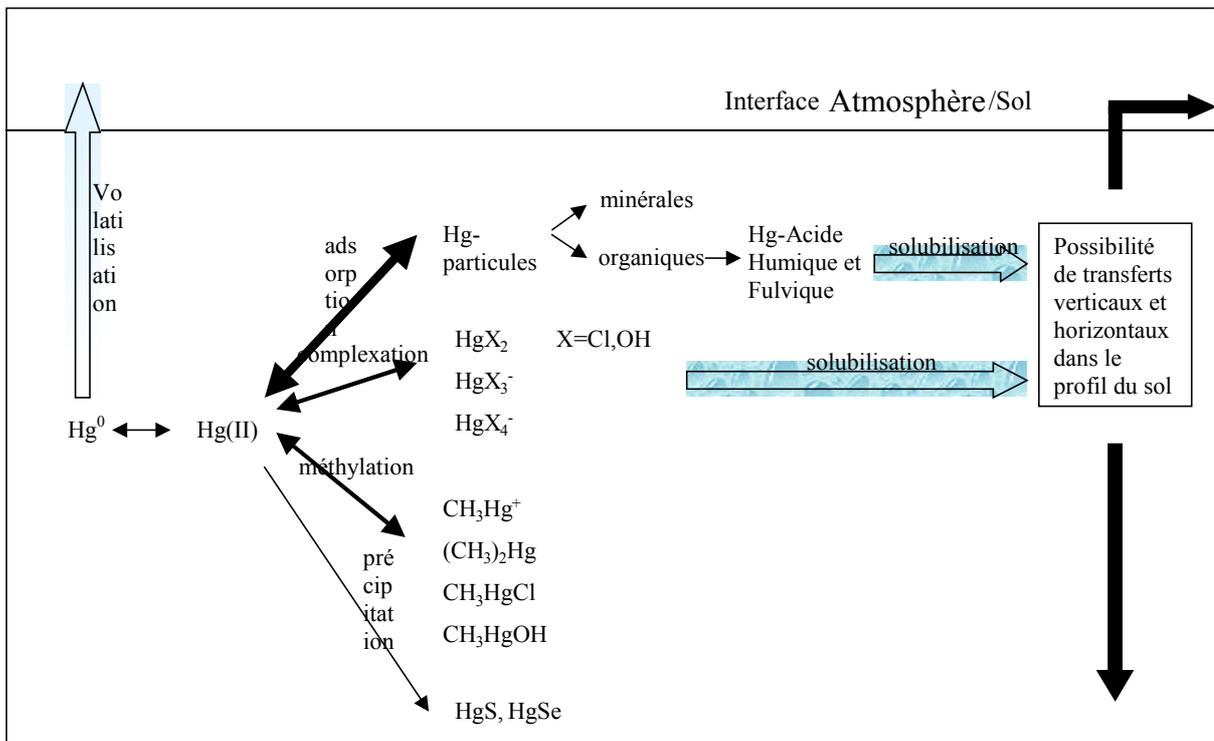


Fig. 9 - Comportement du mercure dans les sols.

3.2. COMPORTEMENT DU MERCURE ET DE SES COMPOSÉS DANS LES EAUX

Le mercure est présent dans le milieu aqueux sous trois degrés de valence : élémentaire Hg^0 , mercureux Hg^+ et mercurique Hg^{2+} . Dans le milieu aqueux, le mercure se lie rapidement à la matière en suspension. Le mercure présent dans la phase dissoute représente une faible part du mercure total, de 2 % (Nelson, 1981) à 10 % (Cossa *et al.*, 1999).

3.2.1. Concentrations du mercure dans les eaux

Un nombre important de mesures du mercure dans l'environnement ont été réalisées dans les années 1980. Les valeurs obtenues à cette époque ont souvent été surestimées à la suite d'erreurs de méthodologies d'analyses.

Depuis, les procédures analytiques ont été réévaluées et les données de base sont devenues plus fiables.

- **Teneurs en mercure dans le système aquatique français (tabl. 16)**

Eau douce (valeurs de 1996)		Eau de mer	
Seine	0,5 - 11,9	Mer du Nord	0,18 - 0,96 (valeurs de 1995)
Rhône	0,28 - 3,3	Manche	0,3 - 0,84 (valeurs de 1991)
Loire	0,42 - 2,02	Atlantique Nord	0,31 - 0,85 (valeurs de 1995)

Mercure dissous en $\mu g/litre$

Tabl. 16 - Teneur en mercure dans les eaux douces et le milieu marin en France (OSPAR 2000).

- **Teneurs de référence en mercure dans les systèmes aquatiques mondiaux (tabl. 17)**

	Hg total	MMHg	Exemple de la pollution de la baie de Minamata (Japon)
Eaux douces	< 5 ng/l	Jusqu'à 30 % du Hg total	
	10 à 20 ng/l dans les lacs humiques ou dans les rivières riches Hg particulaire		
Eaux de mer	2,5 à 20 ng/l dans l'Atlantique et la Méditerranée	< 5 % du Hg total	
Flore et faune	0,2 $\mu g/g$ dans la chair des poissons (hors grands prédateurs)		Poissons 15 $\mu g/g$ Crustacés 178 $\mu g/g$

Tabl. 17 - Teneurs de référence en mercure dans les systèmes aquatiques mondiaux. (Ullrich *et al.*, 2001).

3.2.2. Spéciation du mercure dans les eaux

Les différentes formes chimiques du mercure dépendent, principalement, de la présence ou de l'absence de matières organiques, du potentiel d'oxydo-réduction du milieu et du pH.

Les principaux dérivés du mercure présents dans les eaux naturelles sont (tabl. 18, fig. 10) :

Valence	Nom	Formule
0	Mercure élémentaire	Hg^0
II	Ion mercurique libre	Hg^{2+}
II	Chloro-complexes	HgCl^+ , HgCl_2 , HgCl_3^-
II	Hydroxy-complexes	$\text{Hg}(\text{OH})^+$, $\text{Hg}(\text{OH})_2$
II	Thiocomplexes	HgSR
II	Monométhylmercure	CH_3HgX_n , CH_3HgSR
II	Diméthylmercure	CH_3HgCH_3
II	Sulfure de mercure	HgS
II	Séléniure de mercure	HgSe
II	Complexes humiques et fulviques	

Tabl. 18 - Principaux composés du mercure présents dans les eaux naturelles.

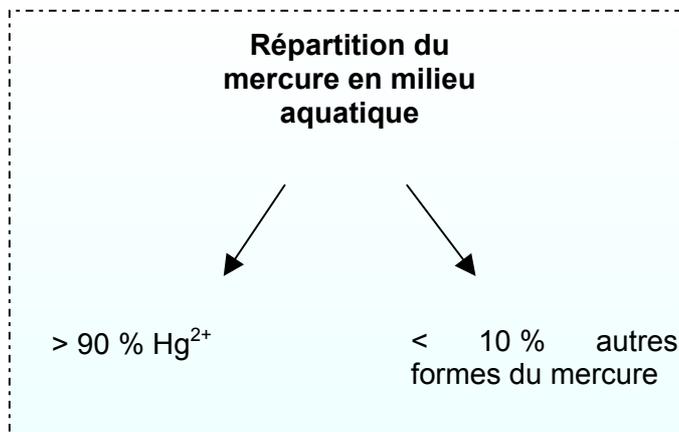


Fig. 10 - Répartition simplifiée de Hg^{2+} et des autres formes du mercure en milieu aquatique peu riche en MO.

a) Le mercure mercurique Hg^{2+}

- **En absence de matière organique**

- en milieu oxygène (milieu bien oxygéné) :

- les composés mercuriques Hg^{2+} sont dominants. Ces espèces se répartissent, principalement, en complexes chloro et hydroxy ;

- la répartition entre les chloro-complexes et les hydroxy-complexes se réalise suivant le pH et la concentration en ions chlorures. L'augmentation du pH a tendance à favoriser la formation d'hydroxy-complexes et de complexes mixtes hydroxy-chloro (HgOHCl).

- en milieu anoxique (milieu sans oxygène) ou milieu réducteur :

- la spéciation du mercure est contrôlée par la concentration en sulfure. Les sulfures libres précipitent le mercure sous forme de sulfure insoluble, le cinabre (HgS). Lorsque le milieu est très réducteur et alcalin, il se forme aussi des polysulfures : $\text{Hg}(\text{SH})_2$, HgS_2H^- , HgS_2^{2-} ; ils ont une solubilité plus importante que celle du cinabre.

Dans des conditions naturelles de pH, l'ion sulfure S^{2-} précipite le mercure divalent sous la forme de sulfure HgS où le mercure n'est plus disponible pour la méthylation.

- **En présence de matière organique**

La spéciation du mercure en présence de matière organique est complexe car les ligands organiques naturels en solution sont mal connus. Il peut y avoir formation de composés organiques de mercure de types R-Hg-X et $\text{R}_2\text{-Hg}$ ou R représente un groupement carboné ($\text{CH}_3\dots$) et X un anion (Cl^- , $\text{NO}_3^- \dots$).

En présence de matière organique, ce sont les composés organiques qui prédominent, surtout dans les environnements oxygénés.

Dans un environnement réducteur, les bactéries hétérotrophes et le phytoplancton sont les principaux agents de la réduction du Hg^{2+} en Hg^0 .

Parmi les dérivés mercuriels méthylés, seuls le méthylmercure et le diméthylmercure sont présents naturellement dans les eaux. Le méthylmercure est très stable et peut-être dégradé par l'action microbienne et photochimique. Les autres composés organiques du mercure comme le diméthylmercure se décomposent plus rapidement en émettant du Hg^0 ou du Hg^{2+} .

- **En présence de matière en suspension**

Une forte proportion du mercure est liée aux matières en suspension. Ces matières en suspension peuvent être des particules organiques ou inorganiques (bactéries, algues, phytoplancton...).

Elles jouent un rôle important dans le transport du mercure, surtout dans les milieux d'eaux douces et dans les zones côtières.

Les métaux en trace s'associent à la matière en suspension de deux manières différentes :

- sous forme de précipités ;
- sous forme adsorbée.

La sorption du mercure peut se faire sur des fractions minérales particulières d'oxyhydroxydes de fer, d'aluminium et de manganèse. Ces oxyhydroxydes présentent une grande surface spécifique et une affinité importante avec les métaux traces. Le rôle de ces oxyhydroxydes est plus important en milieu oxygéné.

b) Le mercure élémentaire Hg^0

Le mercure élémentaire Hg^0 est le produit :

- de la réduction des composés mercuriques par des micro-organismes aquatiques ;
- de la décomposition des composés de mercure organique ;
- de la photoréduction du mercure divalent.

Il est généré par des sources naturelles et anthropiques.

Le mercure élémentaire est stable dans les milieux oxydants et réducteurs sous certains pH. Sa teneur est plus élevée dans les eaux de surface qu'en eau profonde. Il est fortement volatil et peut être rapidement émis vers l'atmosphère à température ambiante. Il peut représenter jusqu'à 10, voire 30 %, du mercure total dissous dans le milieu aqueux.

c) Eaux douces et océans

• Les eaux douces

Elles ont des charges en matières en suspension beaucoup plus importantes que les océans (de l'ordre de 400 fois plus) ; leurs teneurs en matières organiques et bactériologiques sont aussi plus élevées. Ces deux facteurs favorisent la formation de méthylmercure dont le complexe le plus stable est le méthylmercure hydroxyque CH_3HgOH . Certaines études estiment que 90 % du mercure (forme mercurique ou méthylmercure) sont complexés par la matière organique en eaux douces et forment des liaisons fortes avec les acides humiques.

Le pH, le potentiel d'oxydo-réduction et la concentration en sulfure influencent la complexation entre le mercure et la matière humique.

Les dérivés mercuriels monométhylés sont les composés organiques les plus présents dans les eaux douces et les estuaires.

Le diméthylmercure n'est peu voire pas présent dans les eaux douces

Le chlorure mercurique est soluble dans l'eau, aussi on le retrouvera particulièrement dans les eaux qui jouxtent les installations de production de chlore utilisant les cathodes au mercure.

• En milieu marin

En présence d'une faible quantité de matière organique et en raison de la concentration élevée en ion chlorure, les complexes chloro dominent la spéciation des composés inorganiques du mercure dans le milieu marin.

Cependant, lorsque la quantité de matière organique est normale ou forte, le méthylmercure est produit et fait concurrence aux chloro-complexes.

Le diméthylmercure est le composé méthylé le plus important dans les eaux salées.

Le dérivé mercuriel méthylé le plus stable dans l'eau de mer est le monométhylmercure chlorique, CH₃HgCl.

3.3.3. Influence des facteurs environnementaux sur la répartition du mercure dans les eaux (tabl. 19)

Paramètres	Influence
Anoxique	Les conditions anoxiques favorisent la libération du Hg et du méthylmercure des sédiments.
	Les conditions anoxiques favorisent la production de HgS, dans un milieu avec de faibles quantités de matière organique.
Oxique	Les conditions oxiques favorisent la rétention du Hg et du méthylmercure dans les sédiments. Effets liés à la précipitation et à la dissolution du Fe et Mn (oxydes et oxy-hydroxydes).
	Les conditions anoxiques favorisent la production de chloro-complexes et d'hydroxy-complexes dans un milieu avec de faibles quantités de matière organique.
Température	Si température ↗ ⇒ ↗ de la libération du méthylmercure des sédiments.
Quantité de nutriment	Si quantité de nutriments ↗ ⇒ ↗ de la libération du méthylmercure des sédiments.
pH	Si pH ↘ ⇒ ↗ de la libération du méthylmercure des sédiments.
	En milieu acide l'adsorption du Hg par l'humus prédomine.
	En milieu neutre et basique l'adsorption du Hg par les particules minérales prédomine.
[Cl ⁻]	[Cl ⁻] forte ⇒ ↘ quantité de Hg liée à la matière en suspension.
Salinité	Si salinité ↗ ⇒ ↗ mobilisation du Hg.

[] : concentration ; ↗ : augmente ; ↘ : diminue ; ⇒ : implique

Tabl. 19 - Influence de certains paramètres sur la spéciation du mercure dans le milieu aqueux.

3.3. COMPORTEMENT DU MERCURE ET DE SES COMPOSÉS DANS LES SÉDIMENTS

Les sédiments sont constitués d'une phase solide fine (argile, micro-organisme) et d'une phase liquide. L'accumulation des sédiments provient de la sédimentation des particules en suspension du milieu aquatique. Or, **la majeure partie du mercure dans l'eau est associée aux particules en suspension ainsi qu'aux bactéries.**

L'enfouissement des particules s'accompagne d'une dégradation de certains composants en fonction des conditions d'oxydo-réduction des sédiments.

3.3.1. Concentrations du mercure dans les sédiments

Les sédiments constituent un des réservoirs le plus important de mercure dans l'environnement. Dans le milieu aquatique une part du mercure lié à la matière en suspension décante sous la forme de sédiment où il peut être remobilisé vers la colonne d'eau. Cependant, le transfert s'opère plus lentement que la sédimentation et le bilan du processus fait qu'il y a une accumulation du mercure dans les sédiments.

Les valeurs suivantes donnent des plages de concentration du mercure dans les sédiments. Les sédiments pollués peuvent avoir des concentrations en mercure très élevées où, par exemple, les sédiments de la baie de Minamata (Japon) contenaient plus de 908 µg/g de mercure total (Fujiki *et al* 1992).

- **Teneurs de référence en mercure dans les systèmes aquatiques mondiaux (tabl. 20)**

	Hg total	Références	MMHg	Références
Sédiments marins	0,02 à 0.1 µg/g	Lindvist <i>et al.</i> , 1984	< 0,5 %	Craig, 1986
Sédiments marins non pollués	0.2 à 0.4 µg/g	Craig, 1986		
Sédiments marins non pollués	100 µg/g	Craig, 1986	>100 n/g	Craig, 1986

Tabl. 20 - Teneurs de référence en mercure dans les systèmes aquatiques mondiaux (Ullrich *et al.*, 2001).

- **Exemples de teneurs en mercure dans les sédiments marins (tabl. 21)**

Sites →	Bruit de fond géochimique	Manche/Mer du Nord	Atlantique	Méditerranée
Hg total en mg/kg	0,1	0,15 à 1,45	0,05 à 0,19	1,16 à 2,51

Tabl. 21 - Concentrations en contaminant dans les matériaux dragués.

Valeurs minimales et maximales des médianes annuelles de 1986 à 1993 (Ifremer et Géode, <http://www.ifremer.fr>).

- **Exemples de teneurs en mercure dans les sédiments en eaux douces**

La figure 11 donne le profil de concentration du mercure et du plomb dans les sédiments du lac Canadien « Big Dam West ».

La figure montre que les polluants se concentrent principalement en surface, ce qui est représentatif des autres lacs canadiens.

Le taux de sédimentation du mercure de ce lac est de 0,92 cm/an, tandis que le dépôt total sur le lac est de 2,48 ng/cm²/an (O'Driscoll *et al.*, 2001).

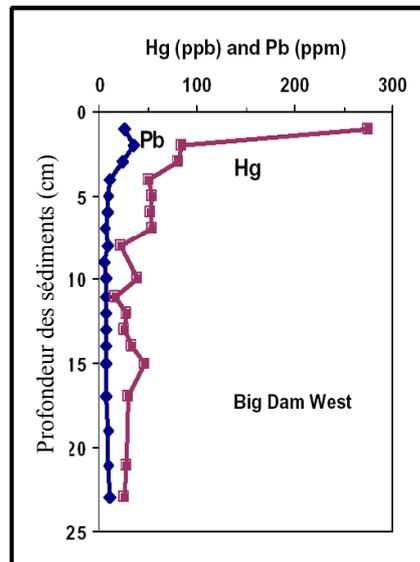


Fig. 11 - Profil de concentration du Hg et Pb du lac « Big Bam West » (O'Driscoll *et al.*, 2001).

3.3.2. Spéciations du mercure dans les sédiments

La phase solide du sédiment est constituée de particules insolubles minérales ou organiques, de granulométries variables, de toutes origines, et représente une surface importante qui est le site de réactions physico-chimiques.

Lors de l'enfouissement des particules en suspension, les conditions deviennent réductrices où la méthylation se met en place. Cette réaction se situe dans la couche oxygène soit la première couche de sédiment qui se trouve directement en contact avec la phase aqueuse.

Dans cette zone, le mercure peut être observé dans les eaux interstitielles sous forme dissoute. Le mercure lié à la matière organique et aux sulfures est solubilisé tandis que celui lié aux oxydes et hydroxydes minéraux est précipité. Il semble que les concentrations superficielles en oxyde de fer et de manganèse des sédiments, empêchent la rediffusion du mercure vers les eaux et déterminent fortement le gradient vertical de concentration en mercure.

Dans la seconde couche ou couche inférieure anoxique, la méthylation et la déméthylation se réalisent en parallèle. La déméthylation peut être dominante si la concentration en sulfure est importante. Ces processus sont favorisés par des teneurs en matières organiques importantes. Dans ce milieu, les sulfures sont précipités et deviennent très peu mobilisables. Le mercure peut aussi co-précipiter avec la pyrite.

D'autre part, le mercure se concentre plus dans la fraction fine des sédiments (< 50 µm) que dans la fraction grossière. Cependant, il est possible de trouver du mercure dans la fraction grossière, dans le cas d'un enrobage des grains par du cinabre ou des argiles.

La concentration en mercure total dans l'eau interstitielle des sédiments est en général plus élevée que celle de la colonne d'eau.

Les sédiments peuvent jouer à la fois le rôle de stockage et de source de diffusion du mercure vers le milieu aqueux. La répartition du mercure entre la phase aquatique et les sédiments peut être décrite par un coefficient de partition K_d (mg d'Hg adsorbé par les sédiments/mg d'Hg dissout par litre). Ce coefficient possède une large gamme de valeurs en fonction des milieux, cependant il est généralement compris entre 10^4 et 10^6 pour le mercure total et 10^3 et 10^5 pour le MMHg (Ullrich *et al.*, 2001). Le MMHg et le Hg(II) sont les formes du mercure qui ont des coefficients les plus élevés, ils ont une grande affinité avec la MES.

La sorption, désorption et la précipitation du mercure à partir des sédiments, influencent la bio-disponibilité du mercure.

Lors d'une opération de curage, le sédiment est excavé et subi un changement de ses conditions physico-chimiques. L'aération liée à la manipulation entraîne un apport d'O₂ au niveau de la phase dissoute, le potentiel d'oxydo-réduction augmente, ce qui entraîne une oxydation des sulfures et sulfates par des bactéries aérobies.

4. Mercure dans la biosphère et toxicité

4.1. LA BIOACCUMULATION DU MERCURE DANS LA CHAÎNE TROPHIQUE

La bioamplification est le phénomène par lequel un organisme vivant concentre une substance à un niveau supérieur à celui auquel elle était présente dans le support absorbé.

Le méthylmercure possède un fort potentiel de bioaccumulation et de bioamplification.

Le mercure absorbé par les organismes vivants provient de leur alimentation et du mercure dissous dans le milieu aquatique. Le mercure dissout peut être directement absorbé ou adsorbé par un organisme vivant à travers la surface du corps ou par la respiration.

Dans le cas de l'absorption par l'alimentation, le mercure est absorbé par l'organisme à travers son tube digestif. La nourriture est la première voie d'entrée de mercure pour les poissons piscivores.

Les premiers organismes de la chaîne trophique (plancton, plantes...) contiennent une faible concentration de mercure, la part du MMHg par rapport au mercure total est faible.

Par contre les organismes des niveaux trophiques supérieurs (poissons piscivores, oiseaux aquatiques, mammifères..) contiennent une concentration en mercure plus importante et la part du MMHg est dominante.

Les facteurs de bioconcentration peuvent varier de 10^4 chez le plancton à 10^7 chez les poissons carnivores qui peuvent être une nourriture de base chez certaines populations.

Par exemple, dans le lac Ontario, les concentrations de mercure sont 135 fois plus élevées chez le goéland argenté que dans le plancton. Si l'on prend, comme référence, les concentrations en mercure dans les zones d'eau libre du lac, le facteur de bioamplification chez le goéland argenté s'établit à 270 000 (Gill et Bruland, 1990).

Le MMHg s'accumule dans les différents organes (foie, rein, cerveau..) de par sa capacité à traverser les parois cellulaires des organismes. Le MMHg est plus lentement éliminé qu'absorbé par les organismes et provoque donc une accumulation.

Alors que le méthylmercure représente 10 à 30 % du Hg total dans les milieux aqueux, il représente 85 à 90% du Hg total présent dans les chairs de poissons. Les 15 à 10 % restant sont des composés organo-mercuriels (famille des méthyl-mercures).

La forte tendance du méthylmercure à la bioamplification s'explique par sa stabilité et sa capacité à se lier avec des protéines. Il peut rester présent dans la chaîne alimentaire aquatique bien après sa disparition dans la phase liquide (fig. 12).

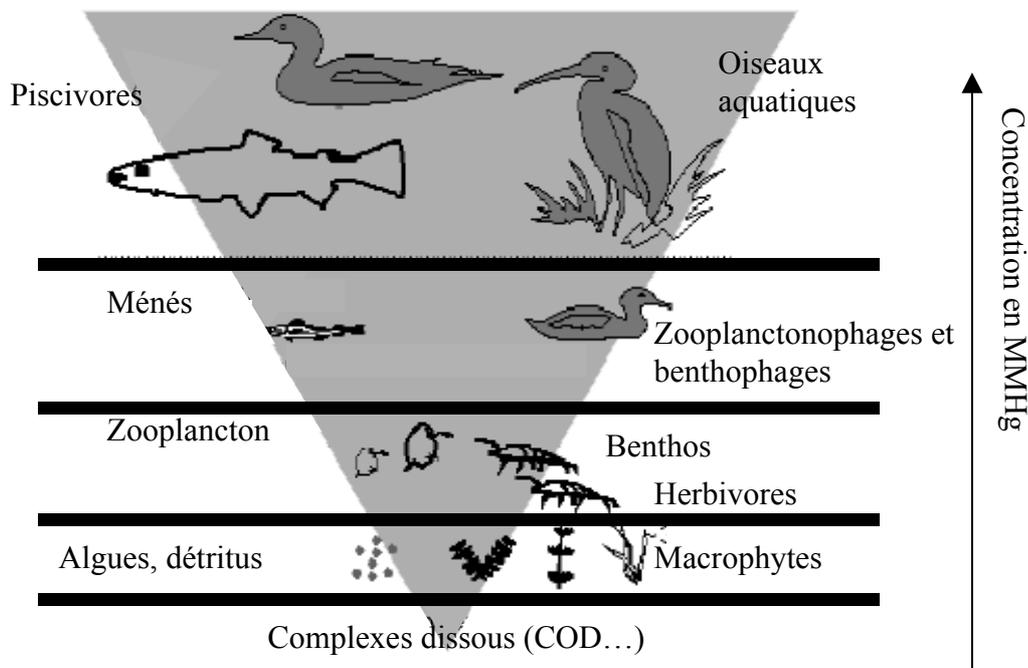


Fig. 12 - Bioamplification du MMHg dans le réseau alimentaire

Le tableau 22 donne les concentrations dans les organismes vivants de la baie de Seine. La concentration est donnée en Kg de poids sec. Ces valeurs ne sont pas significatives d'une contamination aiguë du milieu car la valeur de référence de la Communauté Européenne est de 0,5 mg Hg/kg en poids humide (équivalent 2,5 mg/kg pour un organisme ayant une teneur en eau de 80 %).

Espèces	Mg/kg poids sec	% MMHg
Moule	0,06 à 0,22	44
Coquille Saint-Jacques	0,04 à 0,07	71
Crevette grise	0,09 à 0,35	89
Filet	0,15 à 1,36	82
Plie	0,15 à 0,77	86
Sole	0,09 à 1,21	77
Tacaud	0,28 à 1,50	87

Tabl. 22 - Concentration en mercure dans certains organismes de la baie de Seine entre 1986 et 1987 (Costa et al., 1990).

À la différence des milieux aquatiques, la disponibilité du mercure dans les sols pour le biotope est faible. Les plantes terrestres vont plus facilement absorber et transférer le mercure par les parties aériennes que par les racines, le mercure atmosphérique a donc un rôle plus important que le mercure du sol.

Le facteur de bioconcentration (en poids sec) dans les plantes (prélèvement depuis le sol) varie de 0,01 à 1 pour les composés de mercure organique et de 0,01 à 0,3 pour les composés de mercure inorganique, pour des concentrations en mercure dans le sol de l'ordre de 0,5 ppm (sol pollué par ajout de boues) (Cappon, 1981 et 1987).

4.2. LA TOXICITÉ DU MERCURE

L'effet toxique du méthylmercure sur le biotope est plus important en fin de chaîne alimentaire, où les concentrations sont plus fortes.

Le méthylmercure est un neurotoxique pour la plupart des vertèbres, le système nerveux est l'élément le plus sensible au MMHg. Le MMHg absorbé gagne toute la partie du corps, il passe à travers les membranes cellulaires et s'accumule dans les fourrures des mammifères, les plumes des oiseaux, le cerveau ou encore les cheveux des humains. Il peut aussi être transmis de la femelle au fœtus.

L'un des premiers effets d'une forte concentration en mercure est la perturbation de la synthèse des protéines

Chez l'homme, le mercure est à l'origine de maladies professionnelles. L'intoxication par le mercure, l'*hydrargie* ou *hydrargyrisme*, se caractérise par des lésions des centres nerveux. C'est aussi un élément toxique néphrotoxique (agissant sur les reins). Les symptômes générés par l'adsorption de produits mercuriels évoluent vers des troubles mentaux plus ou moins graves, une salivation excessive, des douleurs abdominales, des vomissements et de l'urémie (accumulation d'urée liée à une insuffisance de la fonction rénale).

Les troubles peuvent hélas être décuplés, en cas d'intoxication grave comme ce fut le cas au Japon dans la baie de Minamata, il y a un demi-siècle où la population avait ingéré des poissons contaminés par du mercure provenant de rejets industriels mercuriels en mer.

Une exposition à court terme ou à long terme provoque les mêmes effets, mais plus l'exposition est importante (durée/concentration) plus les effets sont sévères et peu réversibles.



T Toxique

Le mercure est classé dans la catégorie des produits « très toxique ». Il est plus particulièrement toxique sous sa forme élémentaire (vapeur) et sous sa forme méthylée.

4.2.1. Valeurs de référence

Le tableau 23 donne les concentrations de mercure trouvées normalement chez l'homme.

Sites	[concentration]	
	valeurs	unité
Sang	5-10	µg/l
Urine	4	µg/l
Cheveux	1-2	mg/kg
Placenta	10	mg/kg

Tabl. 23 - Valeurs normales de référence du mercure total présent chez l'homme (OMS/IPCS, <http://www.who.int/pics/>).

Le tableau 24 donne des valeurs de référence du mercure total présent chez l'homme. Ces valeurs représentent la concentration d'exposition à partir de laquelle des effets sanitaires apparaissent. Les Valeurs Toxicologiques de Référence (VTR) :

Substances chimiques	Source	Voie d'exposition	Valeur de référence
Mercure Métallique	US EPA 1995	Inhalation	RfC = $3 \cdot 10^{-4}$ mg/m ³
	ATSDR 1999	Inhalation	MRL = $2 \cdot 10^{-4}$ mg/m ³
Chlorure Mercurique	US EPA 1995	Orale	RfD = $3 \cdot 10^{-4}$ mg/kg/j
	ATSDR 1999	Orale	MRL = $2 \cdot 10^{-3}$ mg/kg/j
Méthylmercure	US EPA 1995	Orale	RfD = 10^{-4} mg/kg/j
	ATSDR 1999	Orale	MRL = $3 \cdot 10^{-4}$ mg/kg/j
	OMS 1972-1989	Orale	DHTP = 3,3 µg/kg
	RIVM 1995		DJT = $4 \cdot 10^{-4}$ mg/kg/j DJT = $8 \cdot 10^{-5}$ mg/kg/j
Acétate de Phénylmercure Mercure total Mercure Inorganique	US EPA 1996	Orale	RfD = $8 \cdot 10^{-5}$ mg/kg/j
	OMS 1972-1989	Orale	DJT = $6 \cdot 10^{-4}$ mg/kg/j
	RIVM 1995	Orale	DJT = $4 \cdot 10^{-3}$ mg/kg/j

Tabl. 24 - Valeurs toxicologiques de référence du mercure et de ses composés.

Le tableau 25 est un scénario quantitatif de l'ingestion et de l'inhalation de mercure chez l'homme.

Le scénario de Clakson est réalisé sur la base d'une population consommant peu de poisson.

Le second scénario permet de comparer deux types d'alimentation : avec ou sans poisson.

	Hg _o	Hg ²⁺	Méthylmercure	Hg total
Données suivant Clarkson				
Air	32	-	-	32
Alimentation	-	60	2 160	2 220
Eau	-	5	-	-
Total →	32	65	2 160	2 257
Données suivant EPA				
Air	96	30	27	153
Alimentation avec poisson	-	94	3 572	3 666
Alimentation sans poisson	-	2 000	-	2 000
Eau	-	5	-	5
Total →	96	2 129	3 599	5 824

Tabl. 25 - Doses quotidiennes de mercure absorbées par l'homme en ng/j.

5. Mercure et industrie

La majeure partie du mercure utilisé actuellement provient du recyclage des déchets contenant cet élément, réduisant ainsi la demande de mercure primaire.

Le contrôle de l'utilisation industrielle et des rejets de biens de consommation contenant du mercure est difficile car il est la plupart du temps utilisé en très petites quantités. Malgré une diminution de l'usage du mercure, certaines industries demeurent de grandes utilisatrices de mercure comme l'industrie du chlore.

5.1. USAGES ET REJETS MERCURIELS DANS L'INDUSTRIE

Dans l'industrie, le mercure est soit :

- utilisé comme agent participant au fonctionnement d'un procédé (électrolyseur à cathode de mercure, orpillage) ;
- transformé et commercialisé (amalgames, thermométrie...) ;
- utilisé comme additif dans des produits de consommation (ordinateurs portatifs, téléphones...) ;
- produit sous la forme d'un déchet résultant de son utilisation dans les opérations précédentes, de métallurgie et de recyclage.

5.1.1. Usages actuels du mercure

- **Pour ses propriétés physico-électriques**

- Instruments de mesure : nanomètres, baromètres, thermomètres...

À cause de la réglementation toujours plus sévère, en ce qui concerne l'utilisation du mercure, le thermomètre n'est plus autorisé que pour des types déterminés de thermomètres de laboratoire.

- Lampes : fluorescentes, UV, néon...

Selon les chiffres de l'AGHTM (AGHTM, 1999) en 1998, en France, la consommation était de 47 millions de lampes fluorescentes (15 mg de Hg par lampe), 12 millions de lampes fluocompactes (3 à 10 mg de Hg par lampe), 4,8 millions de lampes à décharge (30 mg de Hg par lampe) ; soit au total 800 kg de Hg/an.

- Pivots contacteurs
- Interrupteurs : thermocouples interrupteurs, thermostats

Les interrupteurs à mercure, utilisés dans les thermostats, consistent en un tube de verre rempli d'environ 3 mg de Hg et d'un gaz inerte.

- Matériel électrique: transformateurs, batteries, piles

- . piles alcalines : la teneur en Hg est de 0,025 % à 0,1% ;
- . piles bouton : 10 % de ces piles ont une cathode constituée d'un mélange HgO-Zn (elles sont utilisées pour les appareils auditifs). Elles contiennent 30 % de Hg.

• **Dans le domaine médical**

- Pharmaceutique : antiseptiques, purgatifs
- Indicateurs réactifs
- Amalgames dentaires

Pour les plombages des dents, on utilise un amalgame qui contient entre 30 et 50 % de Hg. En France, l'ADEME estime que la consommation d'amalgame est de 40 à 50 t de Hg/an. Les dentistes représentent une part importante de la pollution des particuliers.

- Cosmétiques

À titre d'agent de conservation dans les cosmétiques (pour les yeux), de liquide pour des verres de contact et de collyre pour les yeux, on utilise du méthylmercure(II)thiosalicylate de sodium ou du thiomersalum ; cette substance est également utilisée dans des shampoings, des crèmes (maximum 0,003 % de Hg).

• **En laboratoire**

- Diapositives
- Électro-analyses
- Traitement préventif des algues
- Réactifs pour analyser d'autres produits

Les laboratoires d'analyses des eaux usées utilisent, par exemple, le sulfate mercurique dans la détermination de la demande chimique en oxygène (DCO).

• **Dans le domaine minier et celui de la métallurgie**

- Extraction aurifère

Extraction des métaux précieux : le procédé d'amalgamation n'est utilisé que dans des installations artisanales, cela concerne environ 10 % de la production mondiale d'or.

Dans les installations modernes de traitement des minerais d'or et d'argent, le mercure contenu dans le minerai est, en partie, récupéré.

- Électrolyse
- Extraction de plomb et du zinc
- Electroplaquage aluminium
- Autres procédés : gravure, dorure...

- **Dans l'industrie chimique**

- L'industrie du chlore et de la soude

Il est obtenu industriellement, sous forme de gaz Cl_2 , essentiellement par électrolyse de saumure de chlorure de sodium (NaCl). Cette électrolyse peut être réalisée selon le procédé de cathode à mercure, c'est le procédé le plus ancien.

- L'industrie d'acétaldéhyde, chlorure de vinyle...

- **Dans les colorants**

- Pigments : papier, encre, plastiques
- Peinture sur porcelaine
- Fixateurs pour teintures

- **Autres utilisations**

- Bougies, solution de bain
- Feux d'artifices et explosifs

5.1.2. Rejets

Les pollutions mercurielles issues de l'utilisation du mercure sont générées par l'industrie et le particulier. La plupart des rejets ont été répertoriés, ils peuvent être solides, liquides ou gazeux. Pour les plus gros producteurs de rejets mercuriels, des mesures ont souvent été ou sont mises en place afin de diminuer leur quantité.

Le tableau 26 recense les principales industries productrices de déchets mercuriels en France, les valeurs sont pour l'année 1993. Ces données donnent la quantité de mercure contenue dans les déchets.

Industrie	Tonnes
Métallurgie de plomb	18
Thermométrie	9
Amalgames dentaires	9
Piles et batteries	6.8
Laboratoires d'analyses	0.9
Tubes fluorescents	0.8
Baromètres	0.4
Lampes	0.2
Chlore-alkali (1996)	77

Pour les valeurs relatives à l'industrie du Chlore, les données prêtent à confusion. L'AGHTM retient les valeurs suivantes pour les 7 sites français en 1996 :

- mercure dans les déchets traités en interne : environ 20 t ;
- mercure dans les déchets sortant du site : environ 5 t.

Tabl. 26 - Mercure dans les déchets des industries Française en 1993 (AGHTM, 1999).

La consommation de mercure dans l'orpaillage en Guyane, pour la même année, est d'environ 4 t. Elle est répartie dans les rejets solides d'orpaillage sous la forme d'amalgame et de mercure élémentaire, et dans l'atmosphère (le mercure est vaporisé lors de la distillation de l'amalgame aurifère).

L'utilisation du mercure décroît chaque année dans chacun des secteurs de l'industrie sauf dans l'orpaillage.

5.1.3. Exemple de l'industrie du chlore

L'industrie du chlore utilise le mercure en tant qu'électrode dans le procédé d'électrolyse des saumures NaCl ou KCl. Les produits commerciaux sont le chlore, la soude et l'hydrogène.

La quantité de mercure métal immobilisée dans un électrolyseur est importante. Elle varie de 1 t à 5 t par cellule ou environ 1 kg de Hg⁰ par t/an de capacité en chlore produit (hors stock magasin).

Le mercure consommé dans ces usines est réparti dans les flux de sortie sous la forme de rejets liquides, gazeux et solides, et dans les produits commerciaux (soude principalement) (fig. 13).

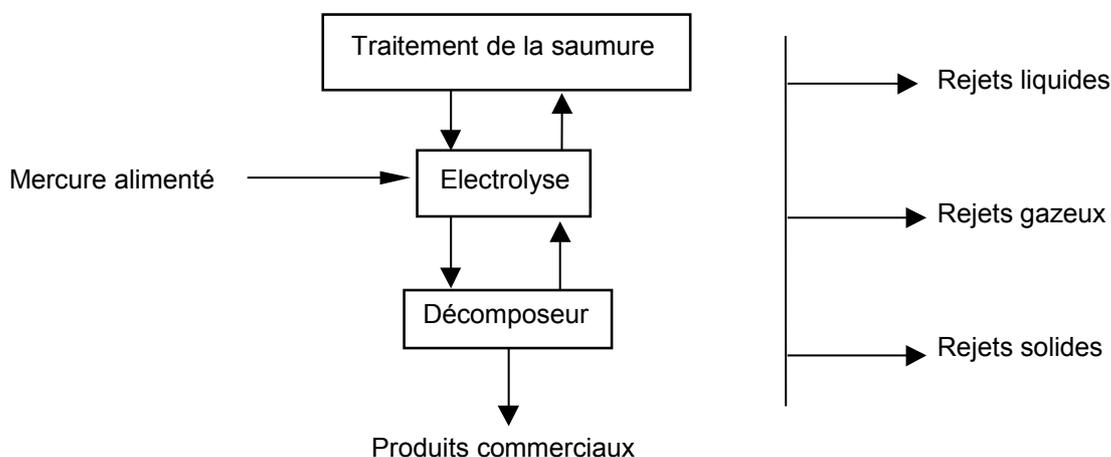


Fig. 13 - Procédé simplifié d'une usine de chlore utilisant du mercure.

Le mercure est entraîné à tous les niveaux du procédé car ces usines fonctionnent en circuit fermé et ont tendance à accumuler cet élément à cause de son caractère volatil principalement.

Le schéma de procédé est relativement complexe et le fait de rajouter de multiples ateliers pour éliminer toute trace de mercure, ne fait que compliquer d'autant plus les schémas.

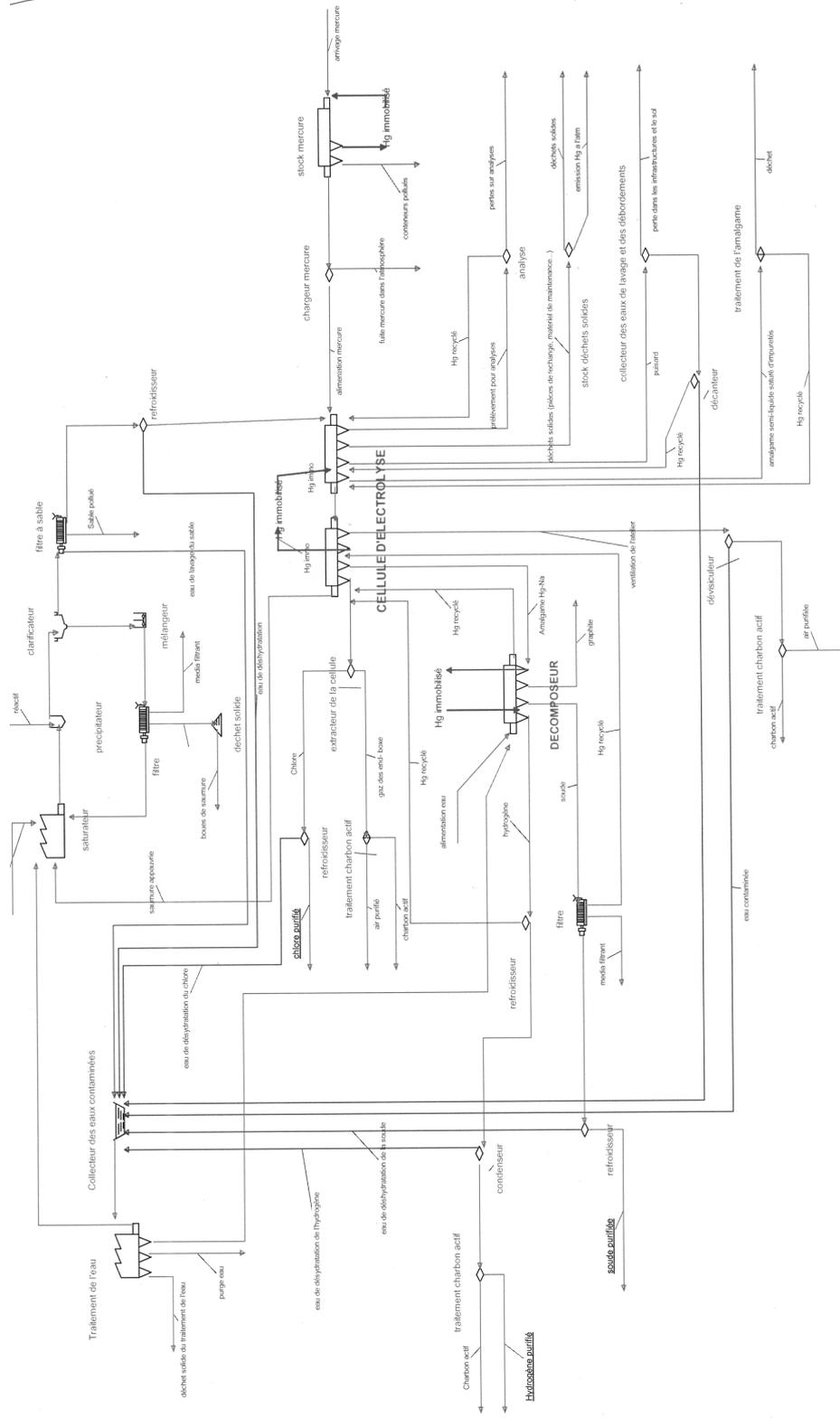


Fig. 14 - Schéma des flux intégrés dans le simulateur.

Le mercure dans les rejets :

- Gazeux : le mercure est émis à l'atmosphère par l'intermédiaire des ventilations. Il se trouve sous la forme de mercure élémentaire Hg^0 , dont une partie retombe sur le sol du site de production (cf. tabl .6).
- Liquides : il est évacué sous la forme de chlorure mercurique $HgCl_2$, à partir des purges hydrauliques, du traitement des eaux et par infiltrations sous les infrastructures des ateliers. On trouvera aussi d'autres espèces du mercure mais en faibles concentrations. Il peut être transporté par les réseaux d'égouts, vers les nappes, les stations d'épuration ou/et les cours d'eau. Au cours de son transport une partie peut s'accumuler dans les canalisations ou s'infiltrer dans le sous-sol.
- Solides : le mercure se trouve particulièrement sous la forme Hg^0 , dans les boues issues du traitement des eaux et dans les résidus de média filtrants. Les déchets solides qui contiennent du mercure sont soit stockés sur site en attente d'un traitement de dépollution, soit mis en décharge adaptée, soit traités sur site avec des équipements internes à la société, soit dirigés vers un centre de traitement externe.

*Remarques : Le mercure est aussi accumulé sous sa forme élémentaire, dans les structures, les infrastructures, les bassins de rétention, les tuyauteries et zones de stockage des déchets.
Il affecte les sols qui supportent les dalles à l'aplomb des ateliers d'électrolyses.*

À partir des données fournies par l'ensemble des organismes officiels européens, industriels et ministères nationaux, nous avons construit un schéma de fonctionnement d'une usine produisant du chlore par le procédé d'électrolyse à cathode de mercure (ce schéma ne comprend pas d'atelier interne de traitement des déchets mercuriels). Ce schéma est une représentation global du procédé de production de chlore et ne correspond pas à une usine particulière. Les données de flux concernant les débits et les teneurs en mercure ont été intégrées dans la simulation afin d'évaluer la répartition du mercure dans les rejets. La simulation a été réalisée sur un simulateur d'aide à la conception et à l'optimisation d'installation de traitement de matière minérale et de déchets : logiciel USIMPAC (fig. 14).

L'ensemble des flux a été calculé en débit massique. Les flux de rejets ont été identifiés et rassemblés suivant leur vecteur de diffusion : eaux, air, solides et produits commerciaux.

Le tableau 27 donne la répartition de ces vecteurs en % massique. Les résultats de la simulation montrent que la majeure partie du mercure (en équivalent métal) est évacuée dans les rejets solides soit 84 %.

Vecteurs de diffusion du mercure	Répartition en %
Eaux	0.1
Air	15
Solides	84
Produits commerciaux	1

Tabl. 27 - Répartition du mercure dans les types de rejets (résultat d'une simulation).

La simulation a été réalisée pour quatre dates différentes : 1950, 1980, 1990 et 2000. Pour chaque date, la simulation a été adaptée aux conditions opératoires du moment. Une répartition des rejets de mercure a été effectuée pour chacune des époques concernées. La figure 15 résume les données de répartition des différentes dates.

On peut observer que les quantités globales de rejets mercuriels ont diminué d'un facteur supérieur à 10 entre 1950 et 1999. Nous rappelons que ces résultats sont le fruit d'une simulation et que tout modèle de simulation repose sur un modèle conceptuel qui est une simplification du système réel.

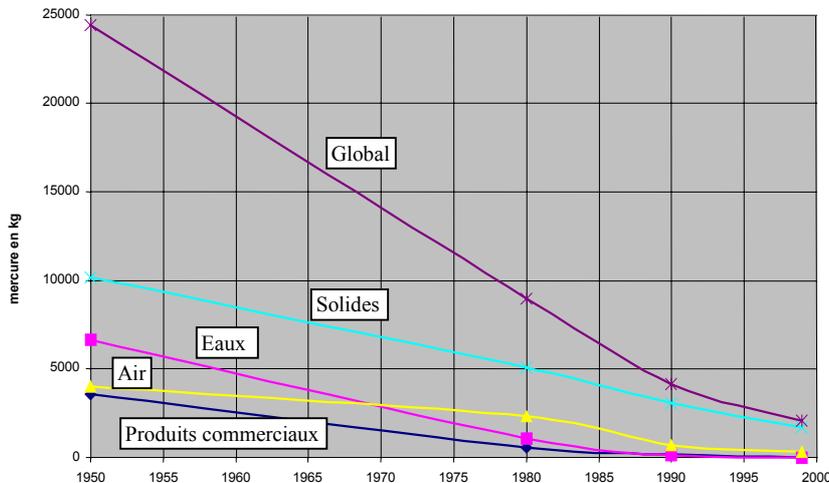


Fig. 15 - Évolution de la quantité de mercure dans les rejets d'usine pour une production de chlore de 250 000 t/an.

Les industriels font des efforts d'investissements en équipements pour réduire les rejets de mercure. Parallèlement, ils démontent les ateliers qui fonctionnent avec les cathodes au mercure pour reconstruire des unités de production aux technologies sans mercure.

5.1.4. Exemple de l'industrie dentaire

La filière dentaire génère des déchets mercuriels à partir de l'utilisation des amalgames. Ils sont constitués de mercure métal Hg^0 et de différents métaux avec lesquels le mercure s'associe pour donner un produit final solide et stable.

La quantité de mercure mis en jeu dans un amalgame varie de 30 à 70 % mais en moyenne, ceux proposés aujourd'hui en contiennent 50 %.

Afin de quantifier les rejets émis vers le sol, nous avons effectué une simulation de cette filière. Les données collectées dans tous les documents traitant de cette filière ont été étudiées et intégrées dans le simulateur. Les résultats obtenus permettent d'apprécier la répartition des flux sous la forme de rejets gazeux, liquides et solides.

- **Organisation de la filière étudiée**

La filière comprend 2 sections :

- **Le cabinet dentaire** où les opérations de mise en bouche et de travail sur amalgame sont effectuées. Les opérations, telles que, la pose d'amalgame, l'extraction, le fraisage, la trituration, le polissage vont générer des rejets de mercure (fig. 16 et 17).
- **L'homme** qui immobilise l'amalgame. Les rejets provenant de l'homme résulte des évacuations quotidiennes, de la perte d'amalgame et des rejets liés aux décès (cimetière et crématorium).

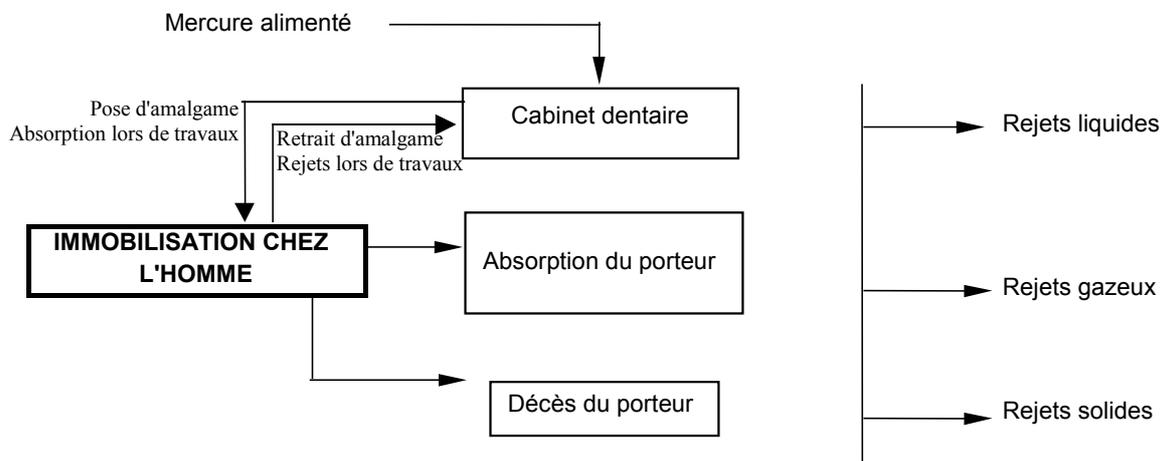


Fig. 16 - Schéma simplifié de la filière amalgame dentaire.

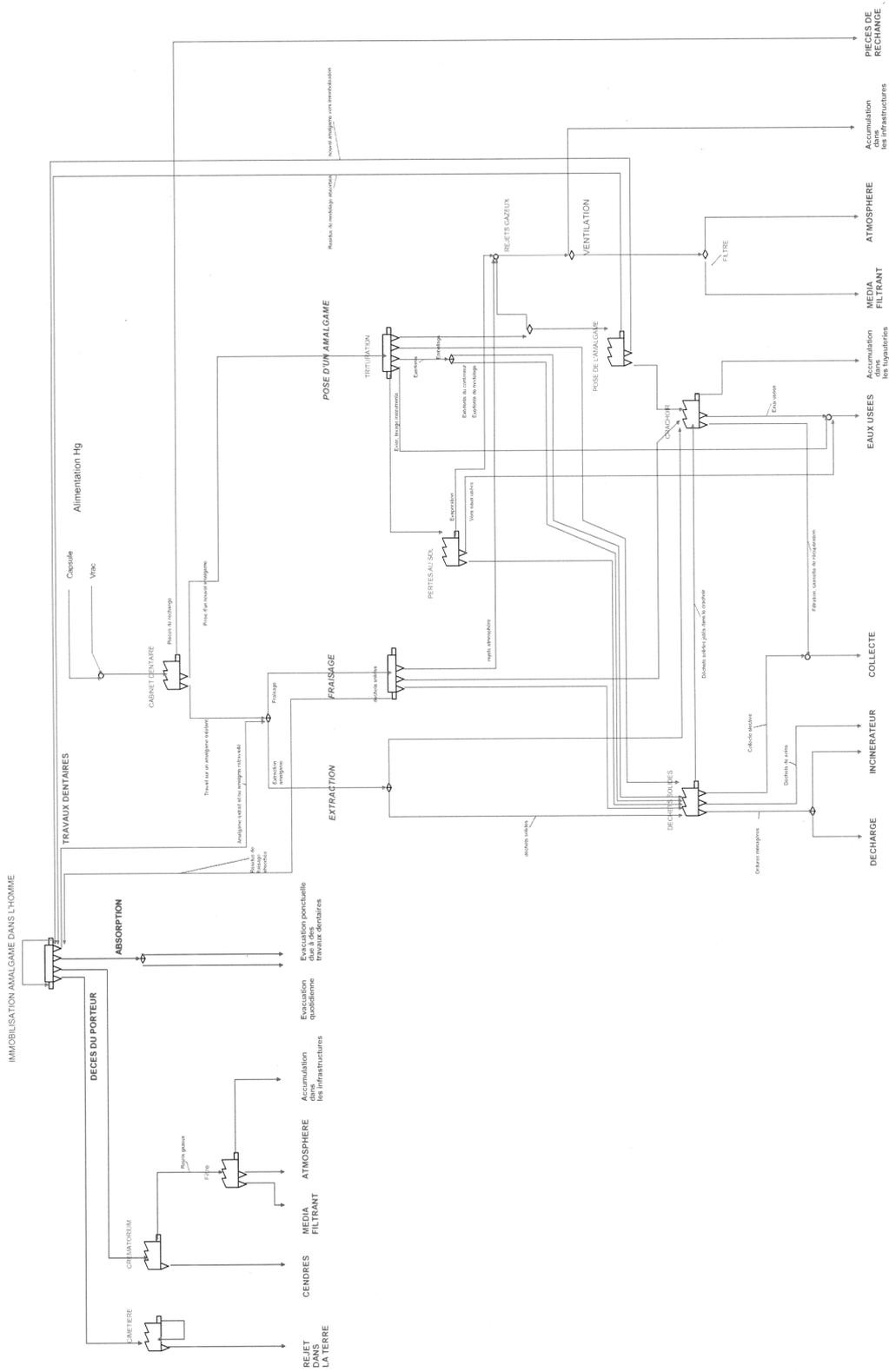


Fig. 17 - Schéma détaillé de la filière mercure dans la dentisterie.

Une partie du mercure émis dans les rejets est en contact avec le sol. C'est le cas pour :

- les cimetières ;
- les retombées du mercure volatilisé par les crématoriums ;
- les évacuations quotidiennes humaines ;
- la mise en décharge des déchets solides ;
- les retombées atmosphériques des incinérateurs d'ordures ménagères ;
- les eaux usées qui évacuent les traces d'amalgame.

Les résultats de la simulation (tabl. 28) :

Données de base	Unité	Masse
	Entrée de mercure dans le cabinet dentaire	en kg/an
Immobilisation en bouche de la population française	kg	100 000

Désignation des rejets	Mercure mis en jeu	
	unité	répartition %
Rejets gazeux	en kg/an	174 0,7
Rejets liquides	en kg/an	730 2,9
Rejets solides	en kg/an	23 257 92,3
Evacuations quotidiennes et ponctuelles après travaux dentaires	en kg/an	1 039 4,1

Tabl. 28 - Répartition des rejets de mercure après simulation.

Les rejets de mercure sont particulièrement évacués dans les rejets solides soit 92 %.

Les cabinets dentaires sont tenus de filtrer leurs rejets liquides issus du crachoir afin de limiter les rejets mercuriels dans les eaux usées (arrêté du 30 mars 1998).

5.2. RECYCLAGE ET TRAITEMENTS DES DÉCHETS MERCURIELS

Le transport des produits mercuriels doit être agréé par l'ADR (transport international des marchandises dangereuses par route), l'ADNR (transport par voie navigable intérieure) ou RID (transport par chemin de fer).

Le suivi de toutes les opérations de gestion de ces déchets doit être enregistré dans le B.S.D.I. (bordereau de suivi des déchets industriels).

Exemple :

Tubes, lampes et piles en fin de vie

Ils sont classés D.I.S. (déchets industriels spéciaux) en classe orange. La législation oblige leur collecte et leur recyclage dans une filière spécialisée depuis janvier 1998.

Il en est de même pour tous les déchets mercuriels. Tous les producteurs ou détenteurs de ces produits doivent assurer ou faire assurer leur élimination dans la filière spécialisée. Le recyclage s'effectuera dans une installation classée.

Autres déchets solides à traiter

Les industries métallurgiques et les unités utilisatrices d'énergies telles que le pétrole, le charbon ainsi que les incinérateurs continuent de produire du mercure sous forme secondaire. Celui-ci n'est quasiment pas remis en circulation dans la filière car les besoins en mercure diminuent constamment en France. Les unités de traitement des piles, tubes d'éclairage et autres produits solides contenant de fortes quantités de mercure, récupèrent celui-ci et le remettent à disposition soit des propriétaires afin qu'ils effectuent les démarches relatives à leur recyclage dans leurs installations (industrie du chlore) ou s'en séparent en assurant la charge financière relative à sa mise en dépôt comme déchet ultime.

- **Exemples de procédés spécialisés**

Les déchets industriels et domestiques contenant du mercure.

Les déchets industriels et domestiques contenant du mercure (thermomètres, amalgames dentaires...) sont traités dans un four sous vide (0,01 bar) entre 350 et 700 °C. Le mercure est distillé et récupéré par condensation.

- Traitement des piles

Procédés hydrométallurgiques :

Après broyage des piles et séparation des métalliques ferreux et non-ferreux, la poudre mercurielle récupérée est solubilisée par voie basique ou acide. Le mercure est récupéré à la suite de diverses opérations de séparation liquide-solide, de lavages, d'électrolyse de la liqueur et de cémentation.

Procédés pyrométallurgiques :

Les piles sont introduites dans un four qui est porté à la température de 500 à 650 °C sous dépression. Le mercure est vaporisé et récupéré par condensation.

- Traitement des lampes fluorescentes

Les tubes fluorescents, les lampes fluocompactes et les lampes à décharge à haute intensité contiennent du mercure intégré dans une enveloppe en verre.

Après un broyage, les débris de lampe sont traités avec les mêmes procédés que pour les piles (procédés hydro ou pyrométallurgiques).

5.3. LES PROCÉDÉS DE DÉPOLLUTION

Afin de se mettre en conformité avec la réglementation sur les rejets liquides, solides ou gazeux, des méthodes de traitement de ces flux ont été développées.

5.3.1. Traitements des sols et des déchets solides

L'inventaire des traitements des solides pollués par le mercure est composé de procédés industriels aux objectifs différents :

- traitement définitif : élimination totale du polluant contenu dans le sol avec récupération du mercure ;
- traitement à moyen terme : immobiliser le polluant dispersé dans son contenant en évitant les transferts ;
- les technologies intermédiaires aux deux premières qui permettent de concentrer le polluant, de restreindre sa mobilité dans l'attente d'un traitement définitif.

a) Les procédés industriels de dépollution avec récupération complète du polluant

- **Les procédés de désorption thermique**

Ces procédés ont pour principe la volatilisation du mercure et des composés mercuriels par augmentation de température. La température à atteindre peut varier de 250 °C à 900 °C suivant les éléments contenus et la spéciation du mercure.

Ces procédés incluent une étape de traitement des gaz produits afin d'y récupérer le mercure. Ils peuvent traiter des matériaux de granulométries comprises entre 0 et 300 mm. Leur fonctionnement est généralement du type discontinu.

Les résultats sont performants en terme de rendement métal et de conformité des résidus avec les législations en cours, mais ils sont très coûteux en énergie et en investissement (fig. 18).

Ils sont efficaces sur tous les produits mercuriels. Les résultats dépendent de l'accessibilité du mercure dans sa gangue, de la température de fonctionnement, des quantités de matières organiques, des spéciations du mercure et de l'humidité des matériaux. Pour les sols, ces procédés peuvent présenter les inconvénients suivants : destruction de la structure, de la biomasse et de la matière organique suivant les températures de fonctionnement.

Les installations thermiques de dépollution de sol sont généralement autorisées à générer des gaz contenant 0,05 mg/Nm³, mais cette valeur peut être revue suivant les conditions opératoires d'utilisation.

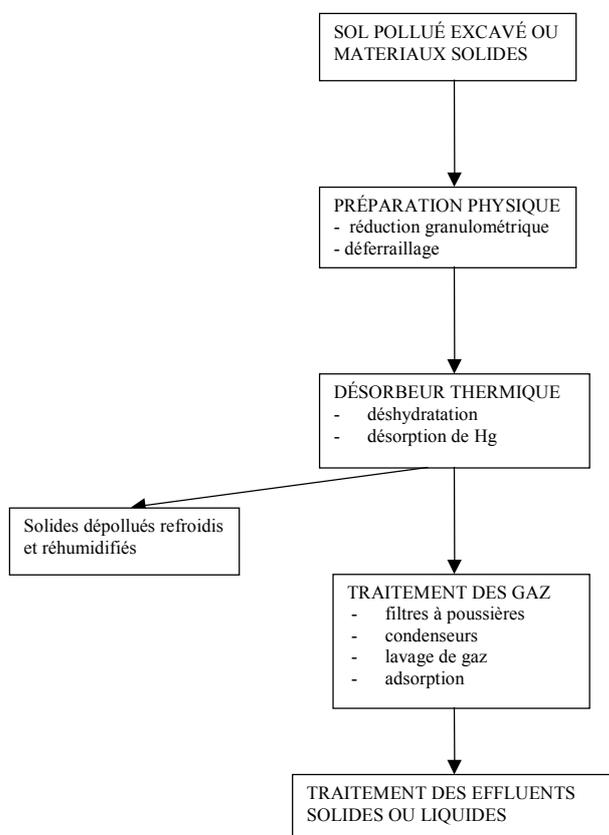


Fig. 18 - Schéma de traitement d'un procédé thermique de matériaux indurés.

- **Les procédés hydrométallurgiques**

La lixiviation

Le traitement s'effectue en pulpe (de 100 µm à 500 µm voire plus dans certains cas) dans des réacteurs agités où le sol est mis en contact avec le lixiviant (acide sulfurique, chlorhydrique, hypochlorite...). Le mercure solubilisé est récupéré par électrolyse ou par cémentation. Ce procédé nécessite un traitement élaboré des solutions pour en éliminer les impuretés et recycler le lixiviant. La séparation liquide - solide doit intégrer le lavage à l'eau et permet de produire un gâteau dont l'humidité (30 à 60 %) est diminuée par soufflage à l'air.

Les matériaux ainsi traités sont ensuite mis en dépôt ou réutilisés suivant les spécifications.

Remarques générales sur ces procédés :

- ils sont de type *ex-situ* ;
- les matériaux subissent toujours une ou plusieurs étapes préliminaires avant leur traitement (concassage - broyage - classification granulométrique - parfois déshydratation...);
- une ou plusieurs étapes de traitement des exhaures sont toujours incluses (traitement des gaz et/ou des solutions générées) ;
- les coûts opératoires sont fortement affectés par les mesures de sécurité à prendre pour protéger biens et personnes eu égard à la volatilité du mercure ;
- les investissements et coûts de fonctionnements sont lourds.

b) Les procédés industriels de confinement

Le matériau, après mise en conformité avec les normes de décharge ou de stockage), est encapsulé, placé dans une membrane imperméable (géomembrane, argile...) d'où les transferts avec l'environnement seront limités voire inexistantes.

Remarques

Ces technologies nécessitent un suivi analytique constant (monitoring) pendant la durée de vie de l'immobilisation en attente d'un traitement définitif.

c) Les procédés industriels de concentration et d'immobilisation temporaire du polluant

- **Voie physique**

Les traitements par voie physique sont issus de l'industrie minière et la plupart des outils utilisés pour concentrer le mercure fonctionnent et continuent de fonctionner depuis un siècle. Ces technologies reposent sur les caractéristiques physiques du mercure (facilité à se disperser, densité élevée...). Ces procédés de traitement génèrent d'une part, un matériau grossier qui, une fois analysé, peut être orienté vers

une mise en dépôt ou une réutilisation et d'autre part, un produit fin dans lequel est concentré le mercure. Le concentré mercuriel subit ensuite un traitement adapté pour en récupérer le polluant et produire des fines qui seront mises en dépôt ou réutilisées.

L'immobilisation (confinement - barrières) peut aussi faire partie du traitement physique.

Le lavage de sols ou de matériaux grossiers par action de l'eau sous pression

Parfois utilisé avec un adjuvant chimique, ce procédé permet de décrocher les particules de mercure collées sur les matériaux et de les collecter dans les fractions fines. Les matériaux pouvant subir ce type de lavage ont des dimensions comprises entre 5 mm et plusieurs décimètres.

Les produits grossiers ainsi lavés, peuvent être orientés vers des filières adaptées suivant leur teneur résiduelle : réutilisation dans le domaine industriel, mise en décharge, confinement.

La fraction fine contenant le mercure doit subir un traitement plus complet pour en éliminer le polluant (deuxième étape de traitement physique puis traitement chimique par voie sèche ou humide par exemple).

Ce procédé de lavage ne peut se réaliser que sur des produits excavés et démobilisés.

Les concentrateurs centrifuges

Ces appareils sont couramment utilisés dans l'industrie minière comme préconcentrateur de métaux et minéraux lourds (or, galène, sphalérite, platinoïdes...). Depuis 5 ans, ils sont utilisés dans le traitement des rejets miniers contenant du mercure et des amalgames générés par l'industrie aurifère.

Cette technologie permet de traiter les fines issues d'un lavage hydrojet et de reconcentrer les métaux lourds dans une fraction plus minime qui sera traitée par une autre technique afin d'en éliminer le mercure contenu. Les autres matériaux (plus grossiers et plus légers) peuvent alors être orientés vers une mise en décharge ou un confinement suivant leurs caractéristiques environnementales.

Ces appareils traitent des granulométries allant de 20 µm à 5 mm dont les produits doivent être bien dispersés.

L'utilisation de procédés humides nécessite l'installation d'une section de traitement des purges des eaux de procédés (Hg dissous et autres éléments solubilisés) afin que les rejets soient en conformité avec la législation, et d'une étape de séparation liquide-solide pour en récupérer les particules ultrafines contenues dans la charge circulante.

Autres équipements issus des concentrateurs miniers

Ce sont des équipements qui peuvent effectuer une préconcentration du mercure en milieu aqueux : spirales, hydrocyclones et lits fluidisés dont le principe de fonctionnement est basé sur la différence de densité entre le mercure et les autres constituants du sol.

Exemple de schéma de procédé de concentration (fig. 19).

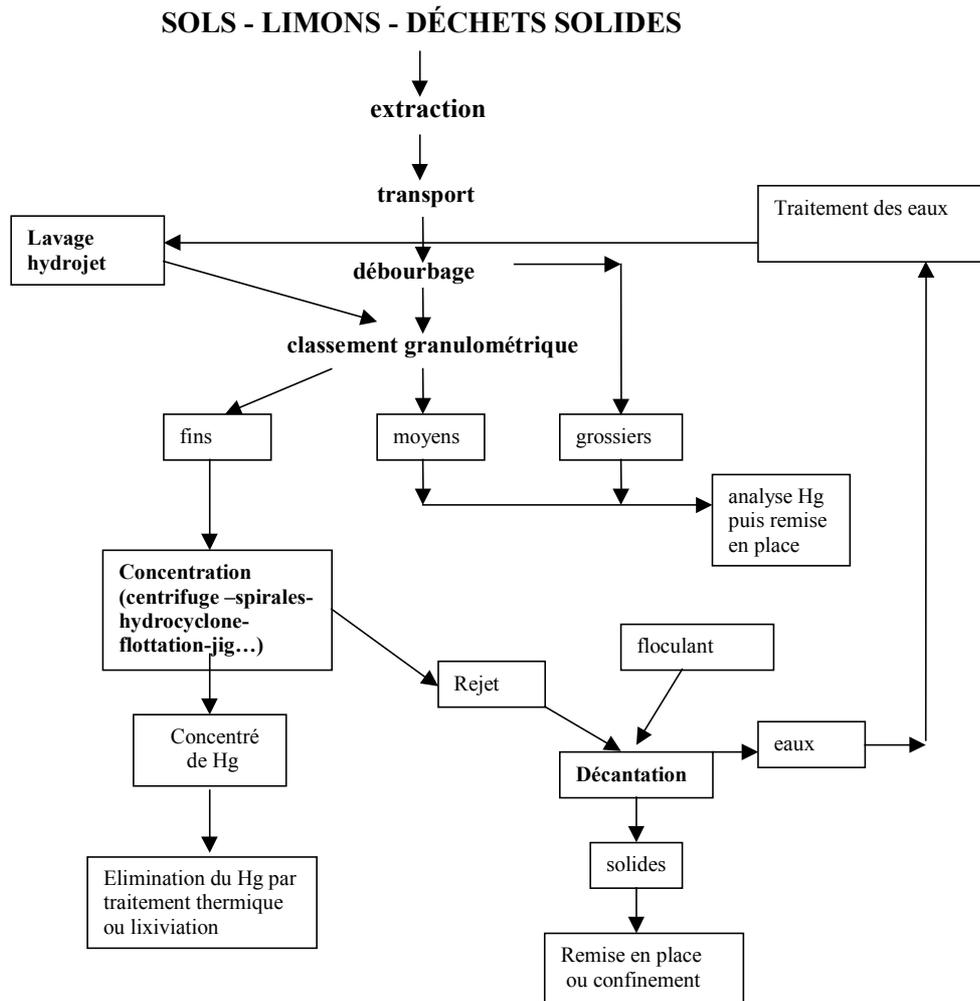


Fig. 19 - Schéma de traitement physique de préconcentration du mercure.

La flottation

Méthode physico-chimique de traitement, son principe de fonctionnement consiste à adsorber des agents chimiques sur les surfaces du mercure qui rendent hydrophobe le mercure et le font flotter en s'accrochant à des bulles d'air injectées dans le réacteur agité. Le mercure est récupéré dans les mousses de flottation. Cette technique est toujours utilisée pour récupérer et produire cinabre et mercure dans l'industrie minière.

- **Voie chimique**

L'amalgamation

Cette méthode d'agglomération par liaison avec certains métaux comme le nickel, l'étain, le cuivre, le soufre (comme l'or et l'argent dans l'industrie minière ou dans la formation des amalgames dentaires) permet de former un complexe moins dangereux que le mercure métal et de stabiliser l'amalgame formé en attente d'un traitement par voie thermique. Cette méthode est pratiquée pour immobiliser, dans l'urgence, le mercure élémentaire. Ce type de traitement est pratiqué sur des matériaux excavés et démobolisés.

La stabilisation

Elle s'effectue par adjonction au sol à traiter, d'agents stabilisants (soufre, ciment, cendres volantes...). La charge est malaxée avec les additifs et subit des changements de température pour consolider le matériau final qui est placé en dépôt après refroidissement. Un traitement des gaz doit être mis en place. Ce procédé est considéré comme une mesure d'urgence en attente d'un traitement complémentaire. La taille maximale admissible des matériaux dans les mixeurs est de 50 mm.

L'électrocinétique

Dénommée aussi électro-lixiviation, elle consiste à implanter des électrodes dans le sol puis à appliquer un champ électrique entre les deux électrodes afin de faire migrer et concentrer le mercure vers l'électrode adaptée.

Phyto-concentration

C'est l'utilisation de la capacité des plantes à concentrer le mercure dans leurs propres structures.

5.3.2. Cas d'une pollution de sol issue d'un déversement de mercure métal en surface de sol

Mesures d'urgence :

- saupoudrer la surface avec un matériau sec et très fin ($\ll 100\mu\text{m}$ - argile - kaolin...) afin de lier le mercure aux fines particules ;
- saupoudrer la surface avec de la fleur de soufre afin de produire un sulfure de mercure « stable » HgS ;
- mélanger sur 20 cm de profondeur à l'aide d'un rotovator ;

- recouvrir la surface par un liner de type PEHD 40mil ancré tout autour ;
- placer un exhaure d'air dont la colonne sera remplie avec du charbon actif dopé au soufre (mise à pression atmosphérique de l'enceinte ;
- réaliser les ouvrages de protection du site (eaux de ruissellements...) ;
- suivre le site par un monitoring.

Traitement du sol :

- reconnaître les dimensions de la pollution ;
- excaver le sol sur la hauteur nécessaire ;
- traiter dans une unité agréée :
 - par traitement thermique,
 - par lixiviation hydrométallurgique.

5.3.3. Traitement des eaux

a) Les procédés industriels de dépollution des eaux polluées par le mercure

L'adsorption

Le mercure s'adsorbe sur le charbon actif (souvent dopé par du soufre, iode...), sur les résines échangeuses d'ions, sur des alumines activées... Cette méthode nécessite ensuite une séparation liquide/solide afin que les solides récupérés puissent être traités par une voie thermique de récupération du mercure.

La réduction

Le mercure inorganique Hg^{2+} est réduit par $SnCl_2$ en Hg^0 qui est ensuite dégazé par aérage. Ce procédé nécessite donc un traitement des gaz afin de récupérer le mercure. Les solutions traitées contiennent alors de l'étain.

La filtration

Les eaux sont filtrées sur des médias filtrants de faible porosité et souvent adsorbants qui sont ensuite élués

La cémentation

Le mercure est cimenté sur de la poudre de zinc ou d'aluminium puis après séparation liquide/solide, le ciment est récupéré.

La précipitation

Le mercure soluble se combine avec le sulfure afin de donner un produit relativement insoluble qui sera ensuite récupéré lors d'une étape de séparation liquide-solide.

La coagulation-précipitation

Les formes organiques et inorganiques du mercure sont adsorbées et coagulées à l'aide de sulfates d'aluminium ou de fer puis précipitées par adjonction d'hydroxydes des mêmes éléments.

Les procédés de traitement des eaux font généralement appel à la précipitation du mercure sous la forme d'hydroxydes. Si les teneurs résiduelles restent inacceptables, la précipitation du mercure à l'aide de sulfures est utilisée.

- ***Méthodes en voie de développement***

Photocatalyse

C'est un procédé photochimique utilisant le TiO_2 comme photocatalyseur qui permet la récupération du mercure.

Barrières réactives

Elles permettent de contenir et diriger les eaux vers un exutoire doté d'une cellule de dépollution de type adsorption. La barrière elle-même (argiles, charbon actif...) peut aussi constituer la cellule de dépollution.

6. Réglementation

Les informations suivantes proviennent des sites Légifrance (<http://www.legifrance.gouv.fr>) et de Aida-Inéris (<http://aida.ineris.fr>).

6.1. LA POLITIQUE DE GESTION DES DÉCHETS

6.1.1. Politique européenne et française

La politique européenne en matière de déchets est fondée sur le **principe de la réduction de la pollution à la source**, sur l'**action préventive** et sur le **principe pollueur-payeur**.

Loi du 13 juillet 1992 : l'échéance du 1er juillet 2002

La loi du 13 juillet 1992 modifie la loi cadre du 15 juillet 1975 et la complète.

Elle introduit une nouvelle notion, celle de **déchet « ultime »** et précise qu'à compter du 1er juillet 2002, ce sont les seuls déchets dont le stockage sera autorisé.

Selon la directive du 15 juillet 1975, est ultime « *tout déchet résultant ou non du traitement d'un déchet qui n'est plus susceptible d'être traité dans les conditions techniques et économiques du moment, notamment par extraction de la part valorisable ou par réduction de son caractère polluant ou dangereux* ».

6.1.2. Les centres de stockage des déchets

Un centre d'enfouissement technique, ou CET, est une installation réalisée selon des règles précises de construction qui isolent les déchets acceptés du milieu qui les entoure.

Selon la nature et la provenance des déchets, on distingue trois types de centres de stockage (tabl. 29).

	CET I	CETII	Installation de stockage des déchets inertes (dite « CET III »)
Habileté à recevoir et à stocker	<p>DIS et DMS</p> <ul style="list-style-type: none"> - résidus de l'incinération des déchets ménagers et industriels, - déchets minéraux de traitement chimique, - résidus de traitement d'effluents industriels et de sols pollués, - résidus de recyclage d'accumulateurs et de batteries,... 	<p>DM et DIB</p> <ul style="list-style-type: none"> - déchets acceptés : ceux énumérés à l'annexe I de l'arrêté du 9 septembre 1997, - déchets interdits : ceux énumérés à l'annexe II de l'arrêté du 9 septembre 1997. 	<p>déchets inertes à l'exclusion de tous déchets ménagers ou industriels autres que des déblais et gravats.</p> <p>(déchets inertes = solides minéraux ne pouvant, après mise en décharge, subir aucune transformation physique, chimique ou biologique - Arrêté du 16 juillet 1991).</p>
Installation soumise	à autorisation préfectorale (rubrique 167B de la nomenclature des ICPE).	à autorisation préfectorale (rubrique 322B de la nomenclature des ICPE).	à autorisation du maire au titre du Code de l'Urbanisme si le dépôt entraîne un exhaussement du sol d'une superficie > 100 m ² et d'une hauteur > 2 m.

Depuis le 1^{er} juillet 2002, les CET I et II doivent être adaptés afin de recevoir les seuls déchets ultimes.

Tabl. 29 - Organisation des CET.

6.2. LES ICPE INSTALLATIONS CLASSÉES POUR LA PROTECTION DE L'ENVIRONNEMENT

6.2.1. Généralités

a) ICPE et sols pollués

La France ne possède pas de loi spécifique à la protection des sols, contrairement aux lois sur l'eau et l'air. La réglementation sur les sols pollués s'inscrit dans le cadre général de la loi n° 76-663 du 19 juillet 1976 relative aux installations classées pour la protection de l'environnement (ICPE) et le décret d'application n° 77-1133 du 21 septembre 1977. Ce décret prévoit les arrêtés d'application, notamment la limitation des rejets. La loi ICPE et le décret d'application visent toutes les installations, quel que soit leur propriétaire ou détenteur, susceptible de produire une nuisance ou un danger et s'appliquent à la fois aux sites en activité et aux anciens sites. **Ces 2 textes de base (et leurs différentes articulations avec la législation sur l'eau) régissent donc les dispositions réglementaires applicables aux sols pollués.**

L'articulation principale entre la loi ICPE et la loi sur l'eau (loi 92-3 du 3 janvier 1992) est décrite dans l'article 69 de la loi « Barnier » (loi 95-101 du 2 février 1995) : «...Les installations soumises à autorisation ou à déclaration au titre de la loi n° 76-663 du 19 juillet 1976 relative aux installations classées pour la protection de l'environnement sont soumises aux dispositions des articles 2, 3, 5, 12, 22 et 30 de la présente loi. *Les mesures individuelles et réglementaires prises en application de la loi n° 76-663 du 19 juillet 1976 susvisée fixent les règles applicables aux installations classées ayant un impact sur le milieu aquatique, notamment en ce qui concerne leurs rejets et prélèvements* ». Les articles 2, 3, 5, 12, 22 et 30 concernent respectivement les dispositions générales (gestion de la ressource), les SDAGE et SAGE, l'équipement en moyens de mesures et les sanctions. Les ICPE doivent donc respecter les principes généraux de la loi sur l'eau mais pas les procédures qui sont du ressort des lois ICPE.

b) Les textes pris en compte

- Loi n° 76-663 du 19 juillet 1976 relative aux Installations Classées pour la Protection de l'Environnement (JO du 20 juillet 1976).
- Décret n° 77- 1133 du 21 septembre 1977 pris pour l'application de la loi n° 76-663 du 19 juillet 1976 relative aux Installations Classées pour la Protection de l'Environnement (JO du 8 octobre 1977).
- Article 34-1 du décret du 21 septembre 1977 sur la cessation d'activité.
- Loi n° 95-101 du 2 février 1995 (dite loi « Barnier ») relative au renforcement de la protection de l'environnement. Article 69 codifié aux articles L 214-1 à L 214-8 et L 216-13 du Code de l'Environnement.
- Circulaire du ministère de l'Environnement du 3 décembre 1993 relative à la politique de réhabilitation et de traitement des sites et sols pollués.

- Circulaire du ministère de l'Environnement du 3 avril 1996 relative à la réalisation de diagnostics initiaux et de l'évaluation simplifiée des risques sur les sites industriels en activité.
- Arrêté du 2 février 1998 relatif aux prélèvements et à la consommation d'eau ainsi qu'aux émissions de toute nature des installations classées pour la protection de l'environnement soumises à autorisation.
- Circulaire du ministère de l'Environnement du 10 décembre 1999 relative aux sites et sols pollués et aux principes de fixation des objectifs de réhabilitation.

6.2.2. Prélèvements, consommation d'eau, émissions des ICPE

Arrêté du 2 février 1998 relatif aux prélèvements et à la consommation d'eau ainsi qu'aux émissions de toute nature des installations classées pour la protection de l'environnement soumises à autorisation.

(JO du 3 mars 1998) d'après le site <http://aida.ineris.fr/textes/arretes/text3105.htm>

a) Valeurs limites

- Pollution de l'air
Les effluents gazeux respectent les valeurs limites suivantes selon le flux horaire maximal autorisé :

Métaux et composés de métaux (gazeux et particulaires).

Rejets de cadmium, mercure et thallium, et de leurs composés : si le flux horaire total de cadmium, mercure et thallium, et de leurs composés dépasse 1 g/h, la valeur limite de concentration est de 0,05 mg/m³ par métal et de 0,1 mg/m³ pour la somme des métaux (exprimés en Cd + Hg + Tl).

- Pollution des eaux superficielles
Les eaux résiduaires rejetées au milieu naturel respectent par ailleurs les valeurs limites de concentration suivantes, selon le flux journalier maximal autorisé.

Lorsque le dépassement du flux journalier maximal autorisé résulte de substances apportées par les eaux prélevées dans le milieu naturel, les valeurs en concentration peuvent être considérées non comme des limites prévues à l'article 21 mais comme des guides.

Valeurs limites de rejets en concentration et en flux spécifique pour certaines substances visées par des directives communautaires (tabl. 30).

Lorsqu'un secteur d'activité ne dispose pas de valeur limite en flux spécifique, cette valeur limite est définie, le cas échéant dans l'arrêté préfectoral autorisant l'installation et correspond à l'utilisation des meilleures techniques disponibles. Cet arrêté spécifie également une valeur limite d'émission en flux par unité de temps (en kg/an ou en kg/j ou g/j).

Secteur d'activité	Valeurs limites ⁽¹⁾	
	Concentration	Flux spécifique (2)
A) Secteur de l'électrolyse des chlorures alcalins	0,05 mg/l	0,5 g/t de capacité de production de chlore, à la sortie de l'atelier
B) Secteurs autres que l'électrolyse des chlorures alcalins	0,05 mg/l	1 g/t de capacité de production de chlore, à la sortie du site industriel
1a) Emploi de catalyseurs mercuriels pour la production de MVC	0,05 mg/l	0,10 g/t de capacité de production de MVC
1b) Emploi de catalyseurs mercuriels	0,05 mg/l	5 g/kg de mercure traité
2) Fabrication de catalyseurs mercuriels	0,05 mg/l	0,7 g/kg de mercure traité
3) Fabrication de composés du mercure	0,05 mg/l	0,05 g/kg de mercure traité
4) Fabrication des batteries primaires	0,05 mg/l	0,03 g/kg de mercure traité
5) Industrie des métaux non ferreux	0,05 mg/l	
6) Traitement de déchets toxiques contenant du mercure	0,05 mg/l	
7) Autres secteurs	(3)	

(1) Les valeurs limites indiquées sont des moyennes mensuelles pondérées selon le débit de l'effluent, les valeurs limites des moyennes journalières sont égales au double des valeurs limites des moyennes mensuelles. Les valeurs limites en concentration s'appliquent soit au rejet final soit en sortie d'atelier. Les valeurs limites en flux spécifique s'appliquent au rejet final.

(2) La capacité de production ou de transformation de référence correspond ici à la capacité autorisée par l'arrêté préfectoral.

(3) Il convient que l'arrêté préfectoral autorisant une installation non visée spécifiquement au 4° de l'article 32 (rubriques dénommées « Autres secteurs »), soumette les rejets des substances visées ci-dessus à des valeurs limites en concentration et en flux. Les valeurs limites du tableau ci-dessus servent alors de référence.

Tabl. 30 - Mercure 82/176 et 84/156 et décision PARCOM 90/3.

- Exemple : cas de la fabrication du dioxyde de titane.
Les effluents rejetés respectent les valeurs limites de flux spécifique, exprimées en kilogramme par tonne de dioxyde de titane produite, ci-après.
Mercure : 30 mg/t de dioxyde de Ti produite.

b) Surveillance des émissions

- **Pollution de l'air**

« Lorsque les poussières contiennent au moins un des métaux ou composés de métaux énumérés à l'article 27 (8° a, b ou c) et si le flux horaire des émissions canalisées de poussières dépasse 50 g/h, la mesure en permanence des émissions de poussières est réalisée. »

Métaux, métalloïdes et composés divers (particulaires et gazeux).

Cadmium et mercure : si le flux horaire de cadmium et mercure, et de leurs composés particuliers et gazeux, dépasse 10 g/h, une mesure journalière des émissions est réalisée sur un prélèvement représentatif effectué en continu.

- **Pollution de l'eau**

Pour les substances visées au 4° de l'article 32, un prélèvement continu proportionnel au débit et une mesure journalière doivent être réalisés, lorsque le rejet annuel dépasse les valeurs suivantes : mercure : 7,5 kg/an.

c) Surveillance des effets sur l'environnement

- **Air**

Les exploitants des installations qui rejettent dans l'atmosphère plus de :
« 10 » g/h de cadmium et de mercure et leurs composés (exprimés en Cd + Hg).

- **Eaux de surface**

Lorsque le rejet s'effectue dans un cours d'eau et qu'il dépasse l'une des valeurs suivantes :

0,1 kg/j d'arsenic, de cadmium et mercure, et leurs composés (exprimés en As + Cd + Hg).

- **Eaux souterraines**

- Deux puits, au moins, sont implantés en aval du site de l'installation ; la définition du nombre de puits et de leur implantation est faite à partir des conclusions d'une étude hydrogéologique.
- Deux fois par an, au moins, le niveau piézométrique est relevé et des prélèvements sont effectués dans la nappe. La fréquence des prélèvements est déterminée sur la base notamment de l'étude citée au point précédent.
- L'eau prélevée fait l'objet de mesures des substances pertinentes susceptibles de caractériser une éventuelle pollution de la nappe compte tenu de l'activité, actuelle ou passée, de l'installation. Les résultats de mesures sont transmis à l'inspection des installations classées. Toute anomalie lui est signalée dans les meilleurs délais.

Si ces résultats mettent en évidence une pollution des eaux souterraines, l'exploitant détermine par tous les moyens utiles si ses activités sont à l'origine ou non de la pollution constatée. Il informe le préfet du résultat de ses investigations et, le cas échéant, des mesures prises ou envisagées.

Les dispositions ci-dessus peuvent être rendues applicables à toute installation présentant un risque notable de pollution des eaux souterraines, de par ses activités actuelles ou passées, ou de par la sensibilité ou la vulnérabilité des eaux souterraines.

d) Modalités particulières

- **Atelier d'électrolyse.**

Ateliers d'électrolyse des chlorures alcalins utilisant les cathodes au mercure.

La mise en service de nouveaux ateliers d'électrolyse de chlorures alcalins utilisant le procédé à la cathode au mercure est interdite.

Les ateliers existants doivent respecter les valeurs limites suivantes pour les rejets de mercure :

- Dans l'air : flux spécifique : 2 g/t de capacité de production de chlore dans l'installation.
- Cette disposition n'est pas applicable s'il y a un engagement ferme par lequel l'installation sera convertie de manière à y intégrer une technologie exempte de mercure d'ici l'an 2000.

- Dans l'eau : se reporter au 4° de l'article 32.
- Ces valeurs limites sont respectées en valeur moyenne mensuelle, les limites des moyennes journalières sont égales au double de ces valeurs.

e) Méthodes de références (tabl. 31)

Pour les eaux :	
Echantillons	
Conservation et manipulation des échantillons	NF EN ISO 5667-3
Etablissement des programmes d'échantillonnage	NF EN 25667-1
Techniques d'échantillonnage	NF EN 25667-2
Cas des effluents aqueux de raffineries de pétrole	NF T 90-201
Analyses	
Hg	NF T 90 131, NF T 90 113, NF EN 1483
Pour les gaz : émissions des sources fixes	
Analyses	
Hg	XP X 43 308

Tabl. 31 - Méthodes de références officielles de la surveillance des effets sur l'environnement.

• **Méthodes d'échantillonnage et d'analyse**

Echantillonnage des sols

Les prélèvements de sol doivent être effectués dans un rayon de 7,50 m autour du point de référence repéré par ses coordonnées Lambert, à raison de 16 prélèvements élémentaires pris au hasard dans le cercle ainsi dessiné :

- de préférence en fin de culture et avant le labour précédant la mise en place de la suivante ;
- avant un nouvel épandage éventuel de déchets ou d'effluents ;
- en observant de toute façon un délai suffisant après un apport de matières fertilisantes pour permettre leur intégration correcte au sol ;
- à la même époque de l'année que la première analyse et au même point de prélèvement.

Les modalités d'exécution des prélèvements élémentaires, de constitution et de conditionnement des échantillons sont conformes à la norme NF X 31 100.

Méthodes de préparation et d'analyse des sols

Ces méthodes sont généralisées pour l'ensemble des polluants y compris le mercure : la préparation des échantillons de sols en vue d'analyse est effectuée selon la norme NF ISO 11464 (décembre 1994). L'extraction des éléments-traces métalliques Cd, Cr, Cu, Ni, Pb et Zn et leur analyse sont effectuées selon la norme NF X 31-147 (juillet 1996). Le pH est effectué selon la norme NF ISO 10390 (novembre 1994).

Échantillonnage des effluents et des déchets

Les méthodes d'échantillonnage peuvent être adaptées en fonction des caractéristiques du déchet ou de l'effluent à partir des normes suivantes :

- NF U 44-101 : produits organiques, amendements organiques, support de culture-échantillonnage ;
- NF U 44-108 : boues des ouvrages de traitement des eaux usées urbaines, boues liquides, échantillonnage en vue de l'estimation de la teneur moyenne d'un lot ;
- NF U 42-051 : engrais, théorie de l'échantillonnage et de l'estimation d'un lot ;
- NF U 42-053 : matières fertilisantes, engrais, contrôle de réception d'un grand lot, méthode pratique ;
- NF U 42-080 : engrais, solutions et suspensions ;
- NF U 42-090 : engrais, amendements calciques et magnésiens, produits solides, préparation de l'échantillon pour essai.

La procédure retenue doit donner lieu à un procès-verbal comportant les informations suivantes :

- identification et description du produit à échantillonner (aspect, odeur, état physique) ;
- objet de l'échantillonnage ;
- identification de l'opérateur et des diverses opérations nécessaires ;
- date, heure et lieu de réalisation ;
- mesures prises pour freiner l'évolution de l'échantillon ;
- fréquence des prélèvements dans l'espace et dans le temps ;
- plan des localisations des prises d'échantillons élémentaires (surface et profondeur) avec leurs caractéristiques (poids et volume) ;
- descriptif de la méthode de constitution de l'échantillon représentatif (au moins 2 kg) à partir des prélèvements élémentaires (division, réduction, mélange, homogénéisation) ;
- descriptif des matériels de prélèvement ;
- descriptif des conditionnements des échantillons ;
- conditions d'expédition.

La présentation de ce procès-verbal peut être inspirée de la norme U 42-060 (procès-verbaux d'échantillonnage des fertilisants).

Méthodes de préparation et d'analyse des effluents et des déchets

La préparation des échantillons peut être effectuée selon la norme NF U 44-110 relative aux boues, amendements organiques et supports de culture.

La méthode d'extraction qui n'est pas toujours normalisée doit être définie par le laboratoire selon les bonnes pratiques de laboratoire.

Les analyses retenues peuvent être choisies parmi les listes du tableau 32, en utilisant dans la mesure du possible des méthodes normalisées pour autant qu'elles soient adaptées à la nature du déchet à analyser. Si des méthodes normalisées existent et ne sont pas employées par le laboratoire d'analyses, la méthode retenue devra faire l'objet d'une justification.

Eléments	Méthode d'extraction et de préparation	Méthode analytique
Eléments-traces métalliques	Extraction à l'eau régale. Séchage au micro-ondes ou à l'étuve	Spectrométrie d'absorption atomique ou spectrométrie d'émission (AES) ou spectrométrie d'émission (ICP) couplée à la spectrométrie de masse ou spectrométrie de fluorescence (pour Hg)

Tabl. 32 - Méthodes analytiques pour les éléments-traces.

6.3. VALEURS LIMITES LIÉES À L'UTILISATION DES BOUES

6.3.1. Réglementation européenne

Directive du Conseil n° 86-278 du 12 juin 1986 relative à la protection de l'environnement, et notamment des sols, lors de l'utilisation des boues d'épuration en agriculture (JOCE n° L 181 du 4 juillet 1986).

- Valeurs limites de concentration en métaux lourds dans les sols (mg/kg de matière sèche d'un échantillon représentatif des sols dont le pH est de 6 à 7 tel que défini à l'annexe II C).

	Valeurs limites
Mercure	1 à 1,5

- Valeurs limites de concentration en métaux lourds dans les boues destinées à l'utilisation en agriculture (mg/kg de matière sèche).

	Valeurs limites
Mercure	16 à 25

- Valeurs limites pour les quantités annuelles de métaux lourds pouvant être introduites dans les sols cultivés sur la base d'une moyenne de dix ans (kg/ha/an).

	Valeurs limites
Mercure	0,1

Méthodes d'échantillonnage et d'analyse :

- Echantillonnage des sols.
- Les échantillons représentatifs de sols soumis à l'analyse devraient normalement être constitués par le mélange de vingt-cinq carottes prélevées sur une surface inférieure ou égale à 5 ha exploitée de façon homogène.
- Les prélèvements sont à effectuer sur une profondeur de 25 cm sauf si l'épaisseur de la couche arable est inférieure à cette valeur, mais sans que la profondeur de l'échantillonnage dans ce cas ne soit inférieure à 10 cm.
- Echantillonnage des boues.
- Les boues font l'objet d'un échantillonnage après traitement mais avant livraison à l'utilisateur, et devraient être représentatives des boues produites.
- Méthode d'analyse.

L'analyse des métaux lourds est effectuée après une digestion à l'acide fort. La méthode de référence d'analyse est la spectrométrie d'absorption atomique. La limite de détection pour chaque métal ne devrait pas dépasser 10 % de la valeur limite appropriée.

6.3.2. Réglementation française

Arrêté du 8 janvier 1998 fixant les prescriptions techniques applicables aux épandages de boues sur les sols agricoles pris en application du décret n° 97-1133 du 8 décembre 1997 relatif à l'épandage des boues issues du traitement des eaux usées (JO du 31 janvier 1998) (tabl. 33).

Article 21 de l'arrêté du 8 janvier 1998

Le directeur de l'eau, le directeur général des Collectivités locales, le directeur de l'Espace rural et de la Forêt, le directeur général de l'Alimentation et le directeur général de la Santé sont chargés, chacun en ce qui le concerne, de l'exécution du présent arrêté, qui sera publié au *Journal officiel* de la République française.

Seuils en éléments-traces et en composés-traces organiques		
	Valeur limite (mg/kg MS)	Flux maximum cumulé, apporté par les boues en 10 ans (g/m ²)
Teneurs limites en éléments-traces dans les boues	10	0,015
Valeurs limites de concentration en éléments-traces dans les sols	1	
Flux cumulé maximum en éléments-traces apporté par les boues pour les pâturages ou les sols de pH inférieurs à 6		0,012

Tabl. 33 - Seuils en éléments mercure dans les sols, boues et apports cumulés.

6.4. QUALITÉ DES EAUX DESTINÉES À LA CONSOMMATION HUMAINE

6.4.1. Réglementation européenne

Directive du Conseil de l'Union européenne n° 98/83/CE du 3 novembre 1998 relative à la qualité des eaux destinées à la consommation humaine (JOCE n° L 330 du 5 décembre 1998 et rectific. JOCE n° L 111 du 20 avril 2001).

Paramètres chimiques

	Valeur paramétrique	Unités
Mercure	1,0	µg/l

Paramètres pour lesquels des caractéristiques de performance sont spécifiées

La méthode d'analyse servant à mesurer les paramètres ci-dessous doit pouvoir mesurer, au minimum, des concentrations égales à la valeur paramétrique avec une exactitude, une précision et une limite de détection spécifiées. Quelle que soit la sensibilité de la méthode d'analyse employée, le résultat est exprimé en utilisant au moins le même nombre de décimales que pour la valeur paramétrique prévue à l'annexe I, parties B et C.

	Exactitude en % de la valeur paramétrique (Note 1)	Précision de la valeur paramétrique (Note 2)	Limite de détection en % de la valeur paramétrique (Note 3)
Mercure	20	10	20

6.4.2. Réglementation française

Décret n° 2001-1220 du 20 décembre 2001 relatif aux eaux destinées à la consommation humaine, à l'exclusion des eaux minérales naturelles (JO du 22 décembre 2001).

- Limites de qualité des eaux douces superficielles utilisées ou destinées à être utilisées pour la production d'eau destinée à la consommation humaine.

Les eaux doivent respecter des valeurs inférieures ou égales aux limites suivantes ou être comprises dans les intervalles suivants sauf pour le taux de saturation en oxygène dissous (tabl. 34).

Groupes de paramètres	Paramètres	A1		A2		A3	
		G	I	G	I	G	I
Paramètres organo-leptiques	Coloration (après filtration simple) mg/l (échelle Pt)	10	20	50	100	50	200
	Odeurs (facteurs de dilution à 25 °C)	3		10		20	
Paramètres physico-chimiques liés à la structure naturelle des eaux	Conductivité $\mu\text{S}/\text{cm}$ à 20 °C	1 000	25	1 000	25	1 000	25
	Température (°C)	22	250	22	250	22	250
	PH (unités pH)	6,5-8,5		5,5-9		5,5-9	
	Chlorures (mg/l Cl)	200		200		200	
	Sulfates (mg/l SO ₄)	150		150		150	
	Matières en suspension (mg/l)	25		< 5		< 7	
	Demande chimique en oxygène (DBO ₅) à 20 °C sans nitrification (mg/l O ₂)	< 3		> 50		30	
	Demande chimique en oxygène (DCO) (mg/l O ₂)	> 70				> 30	
	Taux de saturation en oxygène dissous (% O ₂)						
	Paramètres concernant les substances toxiques	Arsenic ($\mu\text{g}/\text{l}$ As)	1	10	1	50	50
Cadmium ($\mu\text{g}/\text{l}$ Cd)		0,5	5	0,5	5	1	5
Cyanures ($\mu\text{g}/\text{l}$ CN)			50		50	0,5	50
Chrome total ($\mu\text{g}/\text{l}$ Cr)			50		50		50
Plomb ($\mu\text{g}/\text{l}$ Pb)			10		50		50
Mercure ($\mu\text{g}/\text{l}$ Hg)			1		1		1
Sélénium ($\mu\text{g}/\text{l}$ Se)			10		10		10
Hydrocarbures polycycliques aromatiques. Total 6 substances précisées en annexe III ($\mu\text{g}/\text{l}$)			0,2		0,2		1

G : valeur guide ; **I** : valeur limite impérative.

Tabl. 34 - Limites de qualité des eaux douces superficielles utilisées ou destinées à être utilisées pour la production d'eau destinée à la consommation humaine.

Avec :

groupe A1 : à un traitement physique simple et à une désinfection.

groupe A2 : à un traitement normal physique, chimique et à une désinfection.

groupe A3 : à un traitement physique et chimique poussé, à des opérations d'affinage et de désinfection.

6.5. DENRÉES DESTINÉES À L'ALIMENTATION HUMAINE

Valeurs limites liées aux additifs pouvant être employés dans la fabrication des denrées destinées à l'alimentation humaine.

Teneur maximale autorisée en **mercure** : pas plus de 1 mg/kg.

6.6. LA GESTION DES SOLS POLLUÉS

En matière de sites et sols pollués, il existe des guides nationaux de gestion et d'évaluation des risques.

6.6.1. Valeurs guides proposées

		VDSS	VCI	
			usage sensible	usage non-sensible
Unités				
Sol	mg/kg MS	3,5	7	600
Eaux	µg/L		1	5

Tabl. 35 - Valeurs guides en Hg, en matières de pollution des sols et des eaux.

Source : Gestion des sites pollués ; évaluations simplifiées des risques MEDD.

(VDSS) Valeur de Définition de Source Sol. Ces valeurs peuvent indiquer si un sol peut être une source de pollution.

(VCI) Valeur de Constat d'Impact. Cette valeur permet de constater l'importance de l'impact du milieu sol pour un usage donné dans le cadre de l'évaluation simplifiée des risques. Ces valeurs reposent sur les études de toxicité des polluants.

6.6.2. Prescription et objectifs des travaux de réhabilitation

Dans le cas d'une pollution avérée sur un site, le préfet prescrira des travaux de réhabilitation (à travers un arrêté) selon les principes de la méthodologie nationale sur le traitement et la réhabilitation des sites et sols pollués qui sont définis dans un ensemble de circulaires du ministère de l'Environnement. Rappelons que ces circulaires sont définies dans le cadre de la loi de 1976 sur les ICPE. Les principes applicables pour la prescription des travaux de réhabilitation des sites et sols pollués sont exposés dans la circulaire du 10 décembre 1999. La prescription des travaux fait généralement suite à différentes démarches, notamment celle définie par la circulaire du 3 avril 1996, relative à la réalisation de diagnostics initiaux et de l'évaluation simplifiée des risques (ESR).

La fixation des objectifs de réhabilitation sera déterminée en application de la circulaire du 10 décembre 1999. Le diagnostic approfondi et l'évaluation détaillée des risques (EDR) doivent permettre d'apprécier les risques induits par la pollution. Cette étape d'EDR suppose d'une part une caractérisation de la source de pollution, d'autre part un examen des différentes voies de transfert susceptibles d'entraîner une diffusion de cette pollution, et enfin une identification correcte des cibles à protéger et des risques pour la santé humaine.

« La fixation des objectifs de réhabilitation s'appuiera donc généralement sur la définition et la comparaison de plusieurs scénarios de réhabilitation en terme d'impact sanitaire, environnemental, et de coût. ».

« Les objectifs de réhabilitation seront ainsi fixés de façon à ce que le terrain, une fois traité soit adapté à l'usage envisagé et à ce que le sol et le sous-sol ne présentent pas d'inconvénients, y compris à terme, au regard des intérêts visés à l'article 1 de la loi du 19 juillet 1976. Dans certains cas, on pourra constater que la réalisation des travaux sur le site est inutile au vu de l'usage envisagé dans l'immédiat. »

« Dans tous les cas, il conviendra d'évaluer au préalable les risques ou les nuisances liés aux travaux de réhabilitation projetés, en particulier lorsque les procédés de traitement sont localisés sur site ou à proximité d'habitations. »

« Lorsque des terres polluées sont évacuées du site, le responsable doit être en mesure de justifier de la destination de ces dernières et que celles-ci soient éliminées ou réutilisées, s'assurer qu'elles ne sont pas susceptibles de produire d'inconvénients, au regard des intérêts visés à l'article 1er de la loi du 19 juillet 1976. »

Les différents principes énoncés montrent que les objectifs de réhabilitation sont propres à chaque site et fonction de différents paramètres dont les impacts sanitaires, environnementaux et l'usage du site.

6.7. VALEURS D'EXPOSITION AU MERCURE SUR LES LIEUX DE TRAVAIL.

Normes d'exposition au mercure de la population sur les lieux de travail (tabl. 36 et 37).

- Air

Type d'exposition	Valeur VME	unité
aux vapeurs de Hg	0,050	mg/m ³
aux composés alkylés de Hg	0,010	mg/m ³
aux composés arylés de Hg	0.100	mg/m ³

Tabl. 36. - Valeurs France d'exposition moyennes (VME).

- Le suivi du personnel

Localisation du mercure	Valeur VME	unité
Dans le sang	0,015	mg/L
Dans les urines	0,035	mg/g de créatine

Tabl. 37 - Indice biologique d'exposition au mercure inorganique.

7. Conclusion

Le mercure sous ses différentes formes est l'une des substances naturelles connues les plus toxiques pour les organismes vivants. Le mercure est particulièrement dangereux sous les formes vapeurs et méthylées. L'intoxication par le mercure ou hydrargie, produit des lésions des centres nerveux et des reins. De très graves accidents industriels ont généré des intoxications de masse.

C'est pourquoi le mercure a soulevé l'inquiétude de la communauté scientifique internationale, conduisant les gouvernements de nombreux pays à adopter des mesures limitant son usage commercial et industriel. De ce fait, les produits chimiques et équipements ayant des composants mercuriels sont petit à petit démantelés et placés dans des filières de traitement du mercure. Le mercure est ensuite recyclé ou immobilisé définitivement. La diminution de débouchés pour la filière de recyclage va contraindre à « toujours plus » d'immobilisation ; ce qui pose le problème des capacités et des conditions de stockage du mercure.

Malgré cette politique récente de restriction de l'utilisation du mercure, les teneurs de ce polluant dans l'environnement ne cessent d'augmenter. Ceci est dû au fait que le mercure n'est retiré de son cycle environnemental actif qu'à un rythme extrêmement lent. Le mercure introduit dans l'écosystème par des sources naturelles ou anthropiques, peut être transporté sur des milliers de kilomètres à travers l'atmosphère, s'évaporer des océans, être absorbé ou relâché par les arbres et les plantes et s'accumuler dans la chair des poissons, des animaux et des humains. Le mercure est donc un polluant global. Une faible proportion du mercure peut aussi s'incorporer dans les sédiments et y être enfoui, étant ainsi retiré du cycle environnemental actif et retournant à une étape de mise en réserve géologique

Les étapes du cycle sont les suivantes :

- vaporisé dans l'atmosphère sous sa forme élémentaire Hg^0 à 98 % et sous la forme de Hg^{2+} adsorbé sur des particules. Les sources sont : 30 % de rejets naturels, 70 % de rejets anthropiques ;
- entraîné et/ou solubilisé sous l'action des pluies, il se lie aux fines particules contenues dans les sols (argiles et hydroxydes métalliques), sur les matières en suspensions dans les eaux ;
- accumulé dans des bassins de rétention : il se concentre dans les sédiments. Il est alors méthylé en monométhylmercure sous l'action des bactéries et devient disponible pour entrer dans la chaîne alimentaire avec un effet de concentration par bioaccumulation. La chaîne alimentaire halieutique est plus particulièrement exposée à la bioaccumulation du mercure ;
- accumulé dans la partie superficielle des sols, le mercure a les mêmes comportements que dans les sédiments. Cependant, les teneurs retrouvées dans les environnements terrestres ne sont pas suffisamment élevées pour créer un milieu favorable à la bioaccumulation ;
- évaporé sous les formes gazeuses Hg^0 et diméthylée $(CH_3)_2Hg$, il retourne dans l'atmosphère.

Ce métal dangereux pour l'homme, fait l'objet de nombreux travaux de recherches comportementales. La compréhension des échanges entre le mercure et les compartiments de notre environnement est rendue difficile par la multitude d'espèces de cet élément, les difficultés à isoler et analyser ces différentes espèces et par son caractère volatil. Actuellement, les connaissances scientifiques sur le cycle biogéochimique du mercure restent à approfondir, un avis du ministère de l'Ecologie et du Développement Durable (27 février 2001) recommandant d'améliorer l'état de connaissance sur le mercure et ses dérivés.

Par exemple, les domaines d'étude qui méritent un approfondissement sont :

- l'origine des flux anthropiques et naturels liés aux émissions canalisées, diffuses ou fugitives du mercure entrant dans le cycle global du mercure ;
- les mécanismes de biométhylation et leurs influences sur la toxicologie du mercure ;
- la biochimie du mercure, les interactions entre le mercure et ses composés et les micro-organismes.

L'acquisition de nouvelles connaissances dans ces domaines doit se faire en parallèle avec l'amélioration des techniques analytiques. Actuellement, il existe de nombreuses techniques d'analyses du mercure en fonction des laboratoires et surtout des espèces chimiques mercurielles. En effet, il est nécessaire de combiner plusieurs techniques d'analyse pour connaître les différentes espèces mercurielles présentes au sein d'un même échantillon. Cette diversité rend difficile l'exploitation des résultats d'analyse.

Le traitement thermique des sols pollués par le mercure est actuellement le meilleur procédé qui garantisse les résultats en terme de teneur résiduelle après traitement, mais, il est très coûteux. Des procédés de stabilisation du polluant dans les sols existent aussi mais ils ne permettent pas de récupérer le mercure. La voie hydrométallurgique est en cours d'industrialisation.

L'extraction du sol pour subir un traitement de dépollution est généralement indispensable pour obtenir des résultats qui satisfassent les critères en matière de teneur résiduelle en mercure.

Bibliographie

- AGHTM (1999) - Les déchets mercuriels en France. Rapport du groupe de travail « déchets mercuriels » de l'Association Générale des Hygiénistes et Techniciens Municipaux.
- Barbier J., Piantone P. (2001) - Résidus de procédés thermiques : élaboration d'un référentiel. BRGM/RP-50888-FR.
- Blinov BK (1982) - Experimental evaluation of certain parameters of mercury migration from surface soil. *Sov Meteorol Hy-drol.* 5, p. 43-49.
- Brookins D.G (1988) - Eh-pH Diagrams for Geochemistry Berlin-Heidelberg-New York: Springer-Verlag.
- Cappon C. (1981) - Mercury and selenium content and chemical form in vegetable crops grown on sludge amended soil. *Arch. Environ. Contam. Toxicol.* 10, p. 673-689.
- Cappon C. (1984) - Content and chemical form of mercury and selenium in soil, sludge and fertilizer materials. *Water, Air and Soil Pollution*, 22, p. 95-104.
- Cappon C. (1987) - Uptake and speciation of mercury and selenium in vegetable crops grown on compost-treated soil. *Water Air Soil Pollut.*, 34, p. 353-361.
- Clarkson, T.W., Hirsch, J.B., Sager, P.R., Syversen, T.L.M. (1988) - Mercury. *In*: Clarkson, T.W., Friberg, L., Nordberg, G.F., and Sager, P.R., editors. *Biological Monitoring of Toxic Metals*. New York Plenum Press, p. 199-246.
- Cossa D., Thibaud Y., Romeo M., Gnassi-Barelli M., (1990) - Le mercure en milieu marin : biogéochimie et écotoxicologie. *Ed Ifremer, Rap. Sci. Tech.* 19, 130 p.
- Cossa D., Ficht A. (1999) - Le dynamique du mercure - Fascicule programme scientifique Seine-Aval n° 11.
- Craig, P.J. (1986) - Organomercury compounds in the environment, in *Organometallic Compounds in the Environment: Principles and Reactions*. P.J. Craig, (ed.). Longman Group Ltd., Burnt Mill, England, p. 65-101.
- Cycling of Mercury in Kejimikujik National Park-O'Driscoll N., Clair T., Rencz A. Environment Canada.
- Driscoll CT, Otton JK, Iverfeldt Å (1994) - Trace metals speciation and cycling. *In*: Moldan B, Cerry J (eds) *Biogeo- chemistry of small catchments*. J Wiley, New York.
- Dzombak, David A. and Francois M. M. Morel (1990) - Surface Complexation Modeling: Hydrated Ferric Oxide. John Wiley & Sons.

- EPA (U.S. Environmental Protection Agency) (1984) - Mercury health effects update-health issue assessment. Washington, DC: Office of Health and Environment, EPA. EPA 600/8-84-019F.
- EPA (1994) - Method 7470A, Mercury in liquid waste.
- EPA (1994) - Method 7471A - Mercury in solid or semisolid waste.
- EPA (2001) - Method 1630 (Draft) Methyl mercury in water by distillation, aqueous ethylation, purge and trap, and CVAFS.
- EPA (2001) - Method 1631 - Revision D, Mercury in water by oxidation, purge and trap and cold atomic fluorescence spectrometry.
- Fujiki M., and S. Tajima. (1992) - The pollution of Minamata Bay by Mercury. *Water Sci. Technol.* 25, p.133-140.
- Gill G.A., and Bruland, K.W. (1990) - Mercury speciation in surface freshwater systems in California and other areas. *Environ. Sci. Technol.* 24, p.1392-1400.
- Habashi F., Simon M., Jonk O., Wühl-Couturier G., Daunderer M. - *Handbook of Extractive Metallurgy*, vol. 2, mercury p 891-922.
- Hogg TJ, Stewart JWB, Bettany JR (1978) - Influence of the chemical form of Hg on its adsorption and ability to leach through soils. *J Environ Qual* 7, p. 440-445.
- Horvat M. (1996) - Mercury analysis and specification in environmental samples. *In: Global and Regional Mercury Cycles: Sources, Fluxes and Mass Balances*. Ed. By W.Baeyens, R.Ebinghaus and O.Vasiliev. NATO ASI Series, 2. Environment, Vol. 21, Kluwer Academic Publ., Dordrecht, p. 1-31.
- INERIS (2000) - Mercure et dérivés du mercure. Fiche de données toxicologiques et environnementales des substances dangereuses.
- Johnson D. W., and S. E. Lindberg. (1995) - Sources, sinks, and cycling of Hg in forested ecosystems. *Water Air Soil Pollution* 80, p. 1069-1077.
- Lindqvist O., Jernelöv A., Johansson K., Rohde H. (1984) - Mercury in the Swedish environment. Global and local sources, National Swedish environment protection board, SNV Report PM p.1816.
- Mason R. P., Fitzgerald W.F., and Morel M.M. (1994) - The biogeochemical cycling of elemental mercury. Anthropogenic Influences. *Geochim. Cosmochim. Acta* , 58 (15): p. 3191- 3198.
- Nelson L.A. (1981) - Mercury in the Thames estuary. *Environ. Technol. Lett.*, 2, p. 225-232.
- Nriagu J. O. (1989) - Natural versus anthropogenic emission of trace metals to the atmosphere. *In: Pacyna J M and Ottar B (Eds): Control and Fate of Atmospheric Trace Metals*. Kluwer Academic Publishers, Dordrecht, The Netherlands.

- OSPAR (2000) - Background Document on Mercury and Organic Mercury Compounds.
- Porcella, D. B. (1994) - Mercury in the environment: biogeochemistry. *In* Mercury as a Global Pollutant. Watras. C. J. and J. W. Huckabee (Eds), Ann Arbor: Lewis Publishers, p. 1-19.
- Robert M., Juste C. (1997) - Stocks et flux d'éléments traces dans les sols du territoire *In* « Aspects sanitaires et environnementaux de l'épandage agricole des boues d'épuration urbaines, ADEME Journées techniques des 5 et 6 juin 1997 », ADEME éd., 320 p.
- Schlüter K., Alstad J., Seip H.M. (1995a) - Mercury translocation and evaporation in and from soils. I. Soil lysimeter experiments and the use of Hg-203 radiolabelled compounds. *J Soil Contam* 4 (4), p. 327-354.
- Schlüter K., Seip H.M., Alstad J. (1995b) - Mercury translocation in and evaporation from soil. II. Evaporation of mercury from podzolised soil profiles treated with HgCl₂ and CH₃ HgCl. *J Soil Contam* 4 (3), p. 269-299.
- Schlüter K., Seip H.M., Alstad J. (1996) - Mercury translocation in and evaporation from soil: III. Quantification of evaporation of mercury from podzolised soil profiles treated with HgCl₂. *J Soil Contam* 5 (2), p. 121-139.
- Ullrich S.M., Tanton T.W., Abdrashitova S.A. (2001) - Mercury in the aquatic environment. *Etude bibliographique. CREST*, 31(3), p. 241-293.
- Ullrich S.M., Tanton T.W., Abdrashitova S.A. (2001) - Mercury in the Aquatic Environment: A Review of Factors Affecting Methylation - *Critical Reviews in Environmental Science and Technology* - July 26, Vol. 31, Issue 3.
- Valentin-Rouy N., Huet S. (1997) - Comportement de certains micro-polluants métalliques dans le sol et les produits agricoles après épandage de boues urbaines. Suivi parallèle de l'azote et du phosphore 1995-2004 *In* « Aspects sanitaires et environnementaux de l'épandage agricole des boues d'épuration urbaines, ADEME Journées techniques des 5 et 6 juin 1997 », ADEME éd., 320 p.
- Zielonka U., Nowosielska A.Sas, Kucharski R., Kuperberg J.M. - Site characterization of mercury polluted area prior to soil remediation. <http://www.containment.fsu.edu/>

Références complémentaires

- Agence de l'eau (1992) - Étude qualitative et quantitative des sources diffuses de mercure.
- Agence de l'eau Rhin-Meuse (2000) - Déchets toxiques produits en petites quantités.
- Agence de l'eau Seine-Normandie (1997) - Enquête socio-économique sur les usages anciens du mercure.
- Biester H., Muller G., Scholer H.F. (2001) - Binding and mobility of mercury in soils contaminated by emissions from chlor-alkali plants. *The science of the total environment*, 284 p.
- Bourgoin M.L. - Le mercure dans les eaux de surface du bassin amazonien.
- Caille N. (CNRSSP) (1999) - Étude du comportement et du devenir du mercure présent dans des sédiments de curage : Rapport bibliographique.
- Canadian Council of Ministers of the Environment (1999) - Canadian soil quality guidelines for the protection of environmental and human health.
- El Bilali L., Rasmussen P.E., Hall G.E.M., Fortin D. (2000) - Role of sediment composition in trace metal distribution in lake sediment.
- Fabien M. Laurier J.C. (IFREMER) (2001) - Thèse : Cycle du mercure en estuaire, baie de Seine et pays de Caux : spéciation chimique et biodisponibilité.
- Groupe d'étude nord-américain sur le mercure (2000) - L'état du mercure au Canada, rap. n° 2. Environnement Canada.
- INRS (1997) - Mercure et composés minéraux - Fiche toxicologique n° 55 INRS.
- Laurier F.J.G. (2001) - Thèse : Cycle du mercure, baie de Seine, Pays de Caux.
- Leveque S, Bonnard R. (BRGM) (1998) - Définition des valeurs de constat d'impact pour le mercure.
- Ministère de l'Écologie et du Développement Durable (MEDD) (2001) - Gestion des sites (potentiellement) pollués.
- Miquel G - Les effets des métaux lourds sur l'environnement et la santé. Assemblée nationale N°2979 - Sénat n° 261.
- Pôle environnement Sud-Aquitaine, université de Pau et des pays de l'Adour, Centre des Sciences Analytiques (2000) - Le mercure, Quel impact sur l'homme et l'environnement ? Comment le mesurer ? Que faire des déchets mercuriels ?

Stumm, W., Morgan J.J. (1996) - Chemical equilibria and rates in natural waters. Wiley Interscience.

Zang H., Lindberg S. E. (1999) - Processes influencing the emission of mercury from soils: a conceptual model. Journal of geophysical research, vol 104.

Abréviations

OMS	:	Organisation Mondiale de la Santé.
IPCS	:	International Programme on Chemical Safety.
CITEPA	:	Centre Interprofessionnel Technique d'Études de la Pollution Atmosphérique.
DOC ou COD	:	Carbone organique dissout.
MO	:	Matière organique.
RfC	:	Référence Concentration - concentration de référence.
RfD	:	Référence Dose - dose de référence.
MRL	:	Minimum Risk Level - Niveau de risque minimal.
DHPT	:	Dose Hebdomadaire Temporairement Tolérable.
DHT	:	Dose Hebdomadaire Tolérable.
DJT	:	Dose Journalière Tolérable.
EPA	:	Environmental Protection Ambient - Agence américaine de la protection de l'environnement.
ATSDR	:	Agency for Toxic Substances and Disease Registry - Agence américaine pour le Registre des Substances Toxiques et Maladies.
RVIM	:	Rijksinstituut voor Volksgezondheid en Milieu - Institut national néerlandais de la santé publique et de la protection de l'environnement.
INRA	:	Institut National de la Recherche Agronomique.
INERIS	:	Institut National de l'Environnement industriel et des Risques.
INRS	:	Institut National de Recherche et de Sécurité pour la prévention des accidents du travail et des maladies professionnelles.

Glossaire

Complexes argilo-humiques : ensemble constitué par de l'argile et de l'humus, tous deux à l'état floclé ; l'humus stabilise la structure car il cimente avec de l'argile les agrégats terreux qui résistent à la dégradation du sol par l'eau en retour, l'argile favorise l'humification de la matière organique et ralentit la destruction de celle-ci.

Matière organique : substances hydrocarbonées (composées d'hydrogène, carbone, oxygène, azote, soufre...) constituées de sucres solubles, d'amidon, de cellulose et de lignine. Elles proviennent principalement des débris végétaux, des déjections et des cadavres d'animaux.

Halogènes : un halogène est un élément de la colonne 17 du tableau de Mendeleïev : F, Cl, Br, I...

MMHg : Mercure méthylé ou monométhyl mercure.

MDHg : Mercure diméthylé ou diméthyl mercure.

ANNEXE 1

Présence naturelle de mercure en France

France : Sites naturels avec présence de mercure			
dpt	commune	nom du gite	paragénèse
8	VIREUX-MOLHAIN	DOME-D-HIERGES	MERCURE
8	CHARNOIS	FERME-PICHEGRU	MERCURE
9	CASTELNAU-DURBAN	CASTELNAU (VALLEE DE L'ARTILLAC)	OR-NATIF, CINABRE, MON
11	CUCUGNAN	CUCUGNAN	CINABRE
20	AJACCIO	JARDIN-MEURON	CINABRE
35	SAINT-AUBIN-D'AUBIGNE	LA-PILETIERE	CINABRE
35	SAINT-GERMAIN-SUR-ILLE	LE-FRESNE	CINABRE
35	PLELAN-LE-GRAND	PLELAN-LE-GRAND-2	CINABRE
38	MOTTE-D'AVEILLANS(LA)	L-AUP	BLENDE, GALENE, PYRITE
38	PRUNIERES	FONTAINE-GAUTHIER	LIMONITE, BLENDE, CINA
38	SUSVILLE	CLOT-DU-PI	PYRITE, CINABRE
38	SAINT-AREY	LES-DOMES	BLENDE, CUIVRE-GRIS, C
38	SAINT-AREY	CHAMP-LONG-EST	SIDERITE, CUIVRE-GRIS
38	SAINT-AREY	LA-CALIFORNIE	BLENDE, GALENE, PYRITE
38	PRUNIERES	COMBE-GUICHARD (LE-MERLE)	BLENDE, GALENE, PYRITE
38	SAINT-AREY	LES-FRACHES	CINABRE
38	SAINT-AREY	LES-BLACHES	CERUSITE, CINABRE, BLE
38	SAINT-AREY	CHAMP-SELEROUX	CINABRE
38	PRUNIERES	SERRE-DU-GRAND-BOIS	CINABRE, GALENE, BLEND
44	BELLIGNE	SIMANE	CINABRE, GALENE, BLEND
44	VARADES	BELLIGNE	MARCASITE, PYRITE, BLE
44	VARADES	LA-ROUXIERE-LA-CLERGERIE	BLENDE, STIBINE, CINAB
44	VARADES	LA-ROUXIERE-SS	PYRITE, MARCASITE, CIN
44	VARADES	LA-ROUXIERE-VILLEBELLAY	PYRITE, MARCASITE, CIN
50	CHAPELLE-EN-JUGER (LA)	LA-CHAPELLE-EN-JUGER (LA-MESNILDOT)	CINABRE, MARCASITE, PY
50	SAINT-DENIS-LE-VETU	OUVILLE	SIDERITE, CINABRE
52	CHAMPSEVRAINE	LES-MILLERIS	FLUORINE, CHALCOPYRIT
53	BOURGNEUF-LA-FORET (LE)	BOURGNEUF-LA-FORET	CINABRE
56	GUILLIERS	MAURON-2 (ZONE-AURIFERE, APPROXIMATIF)	OR-NATIF, CINABRE
67	OBERNAI	OBERNAI	CINABRE, OR
67	BOURG-BRUCHE	LE-HAN (LE-HANG)	CINABRE, OR-NATIF
81	REALMONT	CARBONIERES	BARYTINE, CHALCOPYRIT
81	REALMONT	FINOTTES (FINOLES)	BARYTINE, CINABRE, PYR

Tabl. 38 - Sites naturels comportant du mercure en France (source BRGM).

ANNEXE 2

Les minéraux porteurs de mercure

Noms	Formule
Arquerite	$\text{AgHg}_3, \text{Ag}_5\text{Hg}_3, \text{Ag}_2\text{Hg}, \text{Ag}_2\text{Hg}_5$
Barcenite	Antimonate de mercure
Bordosite	$\text{AgHgCl}, \text{AgCl} + 2\text{HgCl}$
Calomel	HgCl
Cinabre	HgS
Coccinite	Hg_2Ocl
Coccinite (variante)	Hgl_2
Coloradoite	HgTe
Corderoite	$\text{Hg}_3\text{S}_2\text{Cl}_2$
Eglestonite	$\text{Hg}_2\text{Cl}_3\text{O}_2\text{H}$
Amalgame Aurifère	$(\text{Au}, \text{Ag})\text{Hg}$
Guadalcazanite	$\text{Hg}_5 + \text{Se} + \text{Zn}$
Hermesite	Tétrahédrite + Hg
Kalgoorlite	$\text{Ag}_2\text{Au}_2\text{HgTe}_4$
Kleinite	$\text{Hg}_2\text{N}(\text{Cl}, \text{SO}_4) + n\text{H}_2\text{O}$
Kongsbergite	Argent à mercure
Lehrbachite	$\text{HgSe} + \text{PbSe}$
Leviglianite	$\text{HgS} + \text{Zn}$
Levingstonite	HgSb_4S_7
Magnolite	Hg_2TeO_4
Métacinabre	HgS
Montroydite	HgO
Moschellandsbergite	Ag_2Hg_3
Mosesite	$\text{Hg}_2\text{N}(\text{Cl}, \text{SO}_4, \text{MoO}_4, \text{CO}_3) + \text{H}_2\text{O}$
Onofrite	Métacinabre à sélénium
Potarite	PdHg
Schwartzite	Tétrahédrite à mercure
Terlingaite	Hg_2ClO
Tiemannite	HgSe
Tocornalite	$(\text{Ag}, \text{Hg})\text{I}$

Les minéraux en caractères gras font ou ont fait l'objet d'une extraction minière de production pour le mercure.

Tabl. 39 - Minéraux porteurs de mercure autres que le mercure natif Hg^0 .

ANNEXE 3

Les composés du mercure et les eaux

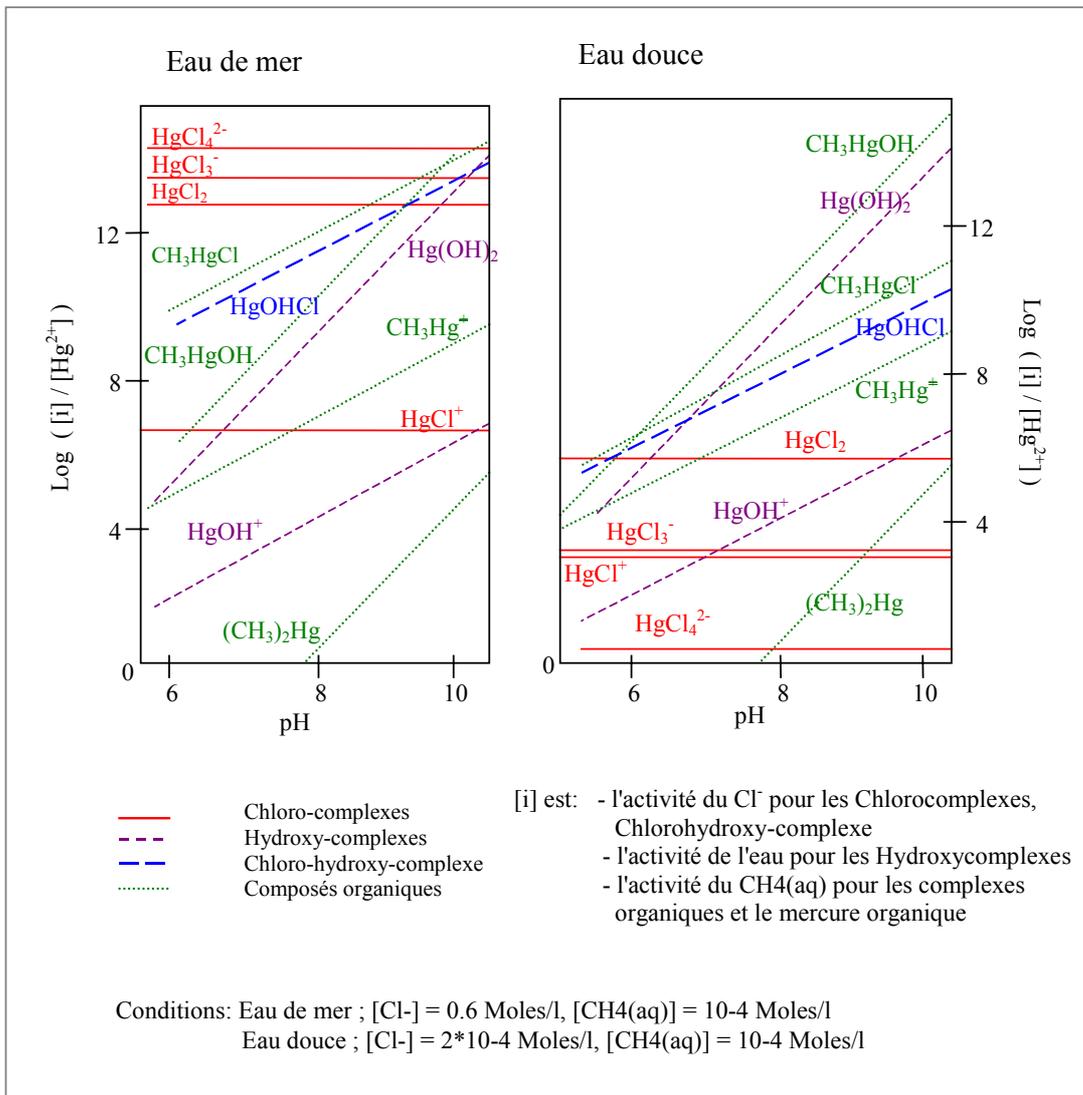


Fig. 20 - Diagramme du ratio de concentration des différentes spéciations du mercure en fonction du pH et de la concentration en ions Hg^{2+} , en eau douce et eau de mer (d'après Stumm et Morgan).

ANNEXE 4

Négoce et production de mercure primaire

World Metal Production - Production métallurgique mondiale (1)									
unit: tonnes	1993	1994	1995	1996	1997	1998	1999	2000	
Africa									
Algeria	459	449	295	368	490	224	240	216	
Whole Africa	459	449	295	368	490	224	240	216	
America									
Chile	127	70	9	5	4	5	7	7	
Mexico	12 *	12 *	15 *	15 *	15 *	15 *	15 *	15 *	
United States	29	15 *	15 *	15 *	15 *	15 *	15 *	15 *	
Whole America	168	97	39	35	34 *	35	37	37	
Europe									
Finland	101	90	90	88	63	54	55	77	
Spain	64	393	1 497	1 053 r	863	675	1 352	1 094	
<i>European Union</i>	165	483	1 587	1 141	926	729	1 407	1 171	
Slovakia						20		24	
Slovenia		1		5	5	5			
Whole Europe	165	484	1 587	1 146	931	754	1 407	1 195	
Subtotal	792	1 030	1 921	1 549	1 455	1 013	1 684	1 447	
Central Eurasia									
China	520	470	780	508 r	835 r	225 r	196 r	203	
Kyrgyzstan	350	379	380	660	611	629	629	630	
Tajikistan	80	55	50	45	40	35	35	40	
Ukraine	80	50	40	30					
<i>C.I.S.</i>	510	484	470	735	651	664	664	670	
Whole Central Eurasia	1 030	954	1 250	1 243	1 486	889	860	873	
WORLD TOTAL	1 822	1 984	3 171	2 792	2 941	1 902	2 543	2 320	

(1) Primary metal - Mercure vierge.

Tabl. 40 - Production de mercure primaire dans le monde (source BRGM).

France - France									
unit: tonnes	1993	1994	1995	1996	1997	1998	1999	2000	
Imports	183	53	108	66	23	35	207	31	
Exports	39	20	11	118	16	33	95	11	
Apparent consumption (1)	144	33	97	-52	7	2	112	20	
		Detailed imports				Detailed exports			
		1997	1998	1999	2000	1997	1998	1999	2000
Africa									
Algeria	5	3				1	1		
South Africa						6			
America									
Colombie						17			
United States									
Asia			180						
Israel			1						
United Arab Emirates						1			
Europe									
Austria	2	9							
Belgium-Luxembourg		9		1	8	6	4		
Germany		1	2	8					
Italy	1			1				1	
Netherlands	7	7	2	9				9	
Portugal		2							
Spain	4	1		1					
United Kingdom	4	1	8	1					
<i>European Union</i>	18	30	12	21	8	6	4	10	
Czech Republic		2			1	1			
Switzerland			6		1	1	2	1	
Turkey					4				
Other		1	8	10	2	1	88 (2)		
World total	23	36	207	31	16	34	95	11	

(1) Taken as net imports - Assimilée au solde importateur net. (2) Of which 81 t to Uruguay - Dont 81 t vers l'Uruguay.

Tabl. 41 - Le négoce du mercure en France (source BRGM).

Centre scientifique et technique
Service environnement industriel et procédés innovants
3, avenue Claude-Guillemin
BP 6009 – 45060 Orléans Cedex 2 – France – Tél. : 02 38 64 34 34