



Actualité des sites et sols pollués et thématiques émergentes

Journée technique organisée par le Brgm en concertation avec le MEDDE

Gestion des pollutions mercurielles : spéciation et enjeux associés

Quel est le mercure qui pose problème ?



D. Hubé, V. Guérin



Qu'est ce que la spéciation

- > **Spéciation chimique** d'un élément est la distinction entre les différentes formes de liaisons possibles (les espèces) de cet élément dans un environnement donné. Identification des différentes formes physico-chimiques.
- > **Des formes chimiques d'un élément dépendent :**
 - La **mobilité** de l'élément dans l'environnement,
 - La propension de cet élément à générer des **expositions**,
 - Les **modalités d'exposition** à l'élément,
 - La **toxicité** de l'élément.



La spéciation du Hg

> Le mercure est présent dans l'environnement sous différentes formes chimiques : différentes valences :

- Hg⁰ ou Hg(0)
- Hg⁺ ou Hg(I) (instable)
- Hg²⁺ ou Hg(II)

> Le mercure est présent dans l'environnement sous 2 formes :

- inorganique (degré d'oxydation 0 +1 et +2), mercure métal, mercureux et mercurique
- organique (degré d'oxydation +1 et +2)

> Les mercure est présent sous différentes formes géochimiques :

- Composés inorganiques du mercure
- Composés organiques du mercure

Valence	Dénomination	Formule chimique
0	Mercure élémentaire	Hg ⁰
II	Ion mercurique libre	Hg ²⁺
II	Chlorocomplexes	HgCl, HgCl ² , HgCl ³⁻
II	Hydroxocomplexes	Hg(OH) ⁻ , Hg(OH) ₂
II	Thiocomplexes	HgSR, CH ₃ HgSR
II	Monométhylmercure	CH ₃ HgCl
II	Diméthylmercure	CH ₃ HgCl ₂
II	Sulfure de mercure	HgS
II	Sélénure de mercure	HgSe
II	Complexes fulviques et humiques	

Les formes de Hg présentes sont héritées des activités industrielles

> Le mercure a été utilisé dans de nombreux procédés et domaines d'activité, sous différentes formes →

- **L'industrie chimique** : chlore-soude (Hg° et HgCl_2), chimique (catalyseur HgCl_2), Production d'acétaldéhydes et d'acides acétiques (hydratation d'acétylène avec HgSO_4)
- **L'industrie papetière, du traitement / préservation du bois** (procédé dit « Kyan » HgCl_2)
- **L'industrie extractive** (distillation du cinabre (HgS) et métallurgique, etc.)
- **L'Industrie agrochimique** (acétate de phényl mercure, chlorure d'éthylmercure = fongicide)
- **L'Artisanat** (manomètres & thermomètres Hg° , miroirs Hg° , tanneries et chapelleries (feutre), HgNO_2)
- **L'armement** (fulminate de mercure)

Les formes de mercure présentes sont aussi héritées des transformations du Hg dans le sous-sol

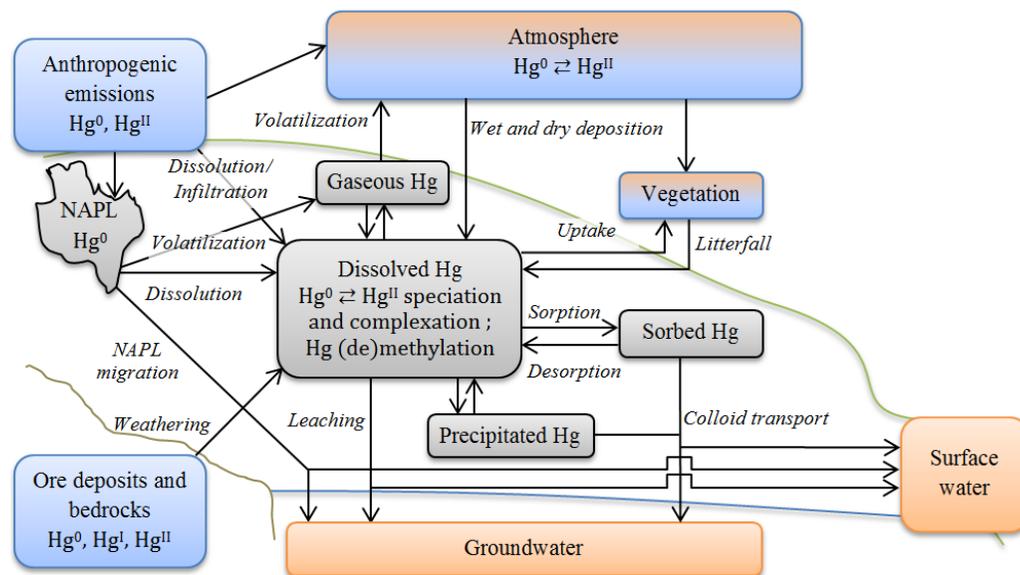
> La spéciation du Hg est contrôlée par de nombreuses réactions dont :

- Oxydation et réduction
- Méthylation et déméthylation
- Formation de complexe inorganique
- Formation de complexe organique

Source : Leterme et Jacques, 2012

La spéciation originelle peut évoluer dans le milieu, pour un environnement donné

Des modifications de cet environnement peuvent modifier la spéciation



Conséquences de la spéciation en gestion des SSP : toxicité et effets (1/2)

- > **Toxicité : variable selon la spéciation**, 4 VTR définies pour 2 voies d'exposition
- > La spéciation impacte directement la **biodisponibilité** (non directement quantifiable).

Type d'effet	Substances chimiques (n° CAS)	Source	Voie d'exposition (durée)	Facteur d'incertitude	Valeur de référence	Année de révision de VTR	Date de choix
A seuil	Mercure élémentaire 7439-97-6	OEHHA	Inhalation	300	REL = $3 \cdot 10^{-5}$ mg.m ⁻³	2008	2009
A seuil	Mercure inorganique	ATSDR	Orale (sub-chronique)	100	MRL = 2 µg Hg.kg ⁻¹ .j ⁻¹	2001	2009
A seuil	Méthylmercure 22967-92-6	US EPA	Orale	10	RfD = 0,1 µg.kg ⁻¹ .j ⁻¹	2001	2009
A seuil	Acétate de phénylmercure (62-38-4)	US EPA	Orale	100	RfD = $8 \cdot 10^{-2}$ µg.kg ⁻¹ .j ⁻¹	1996	2009

Source : INERIS 2010

- Mercure élémentaire Hg⁰ est classé Repr. Cat. 2
- Chlorure mercurique HgCl₂ est classé Mut. Cat. 3 et Repr. Cat. 3

Conséquences de la spéciation en gestion des SSP : mobilité (2/2)

	Composé	Etat physique	Solubilité µg/L	T °C	Conc° vapeur saturante mg/m ³
	Hg° mercure métal	liquide	20-60	0	2
				20	13,2
				30	29,5
				40	62,4
	HgCl ₂ chlorure mercurique	Solide cristallisé	600-700	11	0,28
				23	0,81
	HgS sulfure mercurique	Solide cristallisé	0,01	20	0

Mobile vers les
eaux souterraines,
vers l'air

Mobile vers et
dans les eaux
souterraines

Stable, immobile,
Hg faiblement
biodisponible

Place de la spéciation du mercure dans la gestion des sites et sols pollués : cadre de l'IEM (1/2)



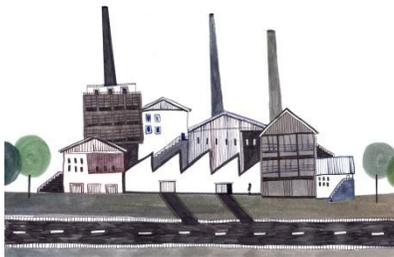
**Hg⁰, mobile, biodisponible
en phase vapeur**

→ Le risque calculé est
possiblement minoré, la
voie par inhalation doit être
considérée.



**Analyse du
mercure total
dans un sol:
500 mg/kg MS**

**IEM avec EQRS
sol de surface
résidence, enfant
(<6 ans)
QD = 1,8**



HgS, stable, peu biodisponible

→ Le risque calculé est très
largement majoré et sécuritaire



Place de la spéciation du mercure dans la gestion des sites et sols pollués : cadre de l'IEM (2/2)

- > Prévenir, comprendre dans une approche réaliste les expositions et les risques sur la ressource en eau
- > Apporter des éléments d'expertises qualitatifs et/ou semi quantitatifs à l'évaluateur des risques → **critère d'aide à la décision dans le cas des EQRS portant sur le mercure, en particulier en situation de tangences des indicateurs de risques calculés**
 - ✓ Hg° → expositions directes par inhalation, ingestion de sols, d'eau et de végétaux,
 - ✓ MeHg → exposition indirecte par consommation de poissons,
 - ✓ Hg^{2+} → exposition directe par ingestion d'eau

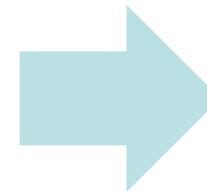
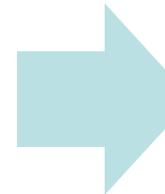
Place de la spéciation du mercure dans la gestion des sites et sols pollués : cadre du PG (1/4)

Analyse du mercure total dans un sol: 500 mg/kg MS



Mesure de gestion : le bilan coût avantage penche en faveur de l'excavation avec stabilisation puis stockage hors site 500 tonnes de sols graveleux

~ 700-1000 € /tonne

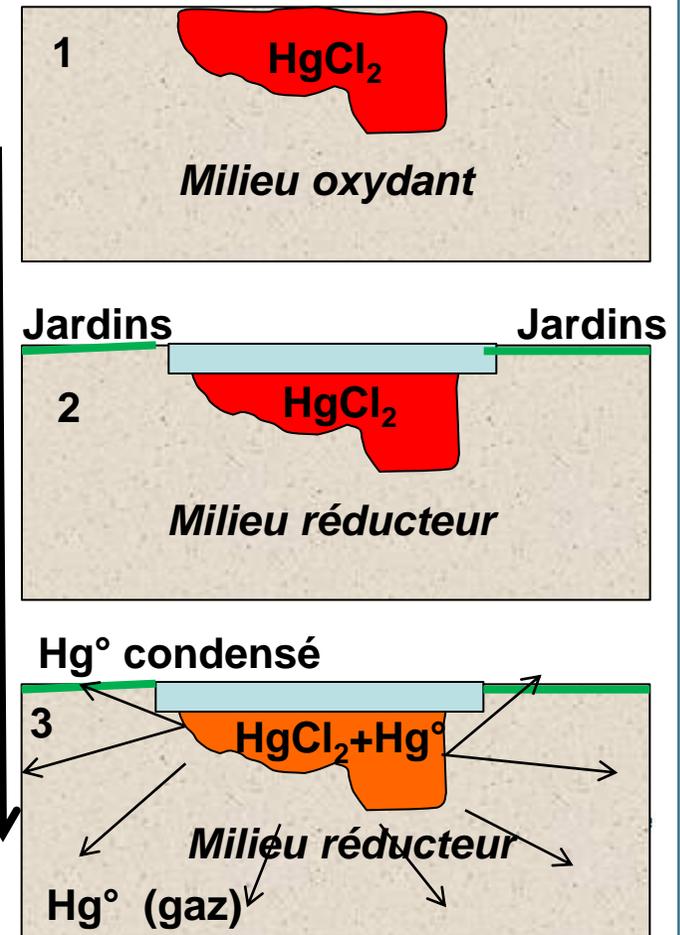


Place de la spéciation du mercure dans la gestion des sites et sols pollués : cadre du PG (2/4)

Analyse du mercure total dans un sol: 500 mg/kg MS

Mesure de gestion: le bilan coût avantage penche en faveur du capping de l'ancienne zone de stockage de HgCl_2 (traitement du bois)

→ Car zone source sol qui pollue la nappe



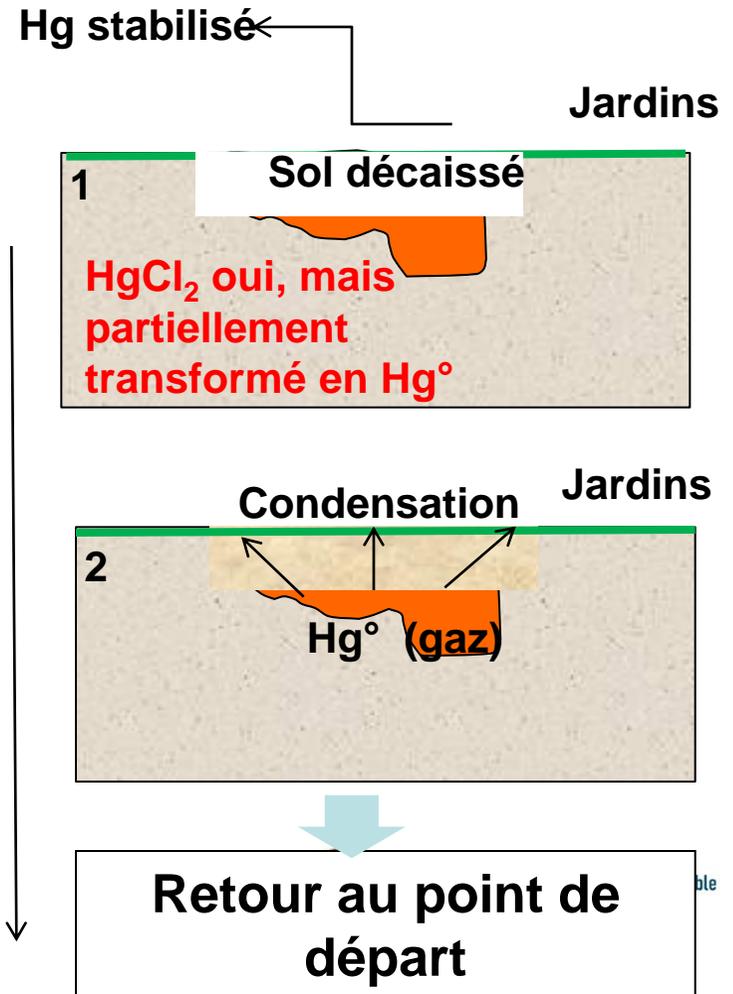
Place de la spéciation du mercure dans la gestion des sites et sols pollués : cadre du PG (3/4)

Analyse du mercure total dans un sol: 500 mg/kg MS



Mesure de gestion : le bilan coût avantage penche en faveur de l'excavation de 50 cm de sols et remplacement par de la terre saine

→ Car usage jardin et historique HgCl_2



Place de la spéciation du mercure dans la gestion des sites et sols pollués : cadre du PG (4/4)

- > Evaluer le mercure redevable de mesure de gestion de celui ne posant pas de problème pour un usage et un contexte spécifique donnés :
 - **cibler les mesures de gestion, limiter les coûts de dépollution, rendre économiquement acceptable une opération techniquement faisable**
- > Identifier les meilleures technologies de traitement disponibles pour les matrices sols et les matrices eaux. La spéciation et la physico-chimie des eaux mercurielles à traiter sont de prime importance pour la définition des meilleures solutions de traitement
- > Gérer, comprendre et anticiper l'évolution des pollutions résiduelles

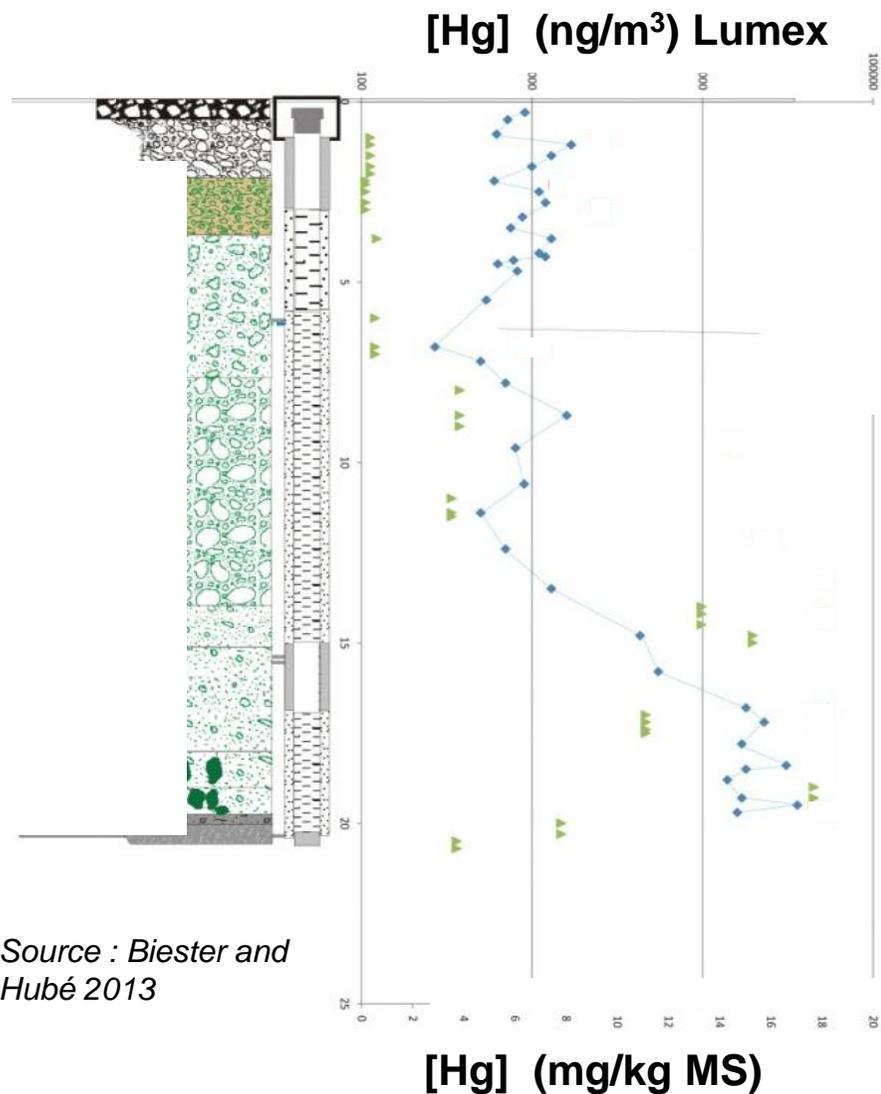
Le mercure ne pose pas forcément un problème : analyse en spéciation comme outil d'orientation et de gestion

- > **Etape 1 : mesure du mercure total selon les normes en vigueur. La mesure d'Hg total est nécessaire mais non suffisante pour bien gérer un site à enjeu → constater et circonscrire un impact mercuriel**
- > **Etape 2 : le mercure pose-t-il problème ? → caractériser le mercure et ses différentes formes dans les différents compartiment de l'environnement afin de :**
 - Prévenir, comprendre dans une approche réaliste les expositions et les risques sur la ressource en eau ; **apporter des éléments d'expertises qualitatifs et/ou semi-quantitatifs à l'évaluateur des risques;**
 - Définir techniquement et économiquement au mieux les actions de remédiation à entreprendre – si elles sont nécessaires,
 - Anticiper les évolutions futures du mercure sous l'effet de modifications physico-chimiques de son environnement.
- > **Analyse en spéciation sur un jeu réduit d'échantillons ciblés.**

Le mercure ne pose pas forcément un problème : analyse en spéciation comme outil d'orientation et de gestion

- > Les technologies pour approcher la spéciation existent pour les matrices solides et les eaux**
- > Il n'existe pas de méthode universelle répondant à toutes les questions**
- > L'utilisation de plusieurs techniques complémentaires présente les meilleures garanties d'un résultat fiable et exploitable**
- > Les techniques sont matures et peuvent être proposées par des établissements spécialisés à des coûts non rédhibitoires**
- > Certaines mesures simples de terrain permettent en première approche d'identifier certaines espèces mercurielles**
- > Le choix doit être fait en fonction des spécificités du site et des avantages et limites des technologies**

Première approche de la spéciation sur site



Source : Biester and Hubé 2013

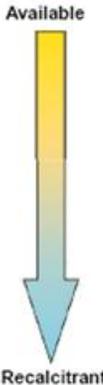
Service D3E / Unité 3SP et BGE

L'occurrence de Hg⁰ vapeur mesurable au contact de la matrice solide lors de l'extraction des carottes signe la présence de mercure élémentaire dans le milieu échantillonné



Spéciation du solide

- > **Connaissance de la fraction mobile et/ou sorbée (disponible pour volatilisation ou lessivage)**
- > **Pour approcher cela 2 technologies principales sont à notre disposition :**
 - Les extractions séquentielles ou sélectives
 - La désorption thermique.



<u>Extraction Step</u>	<u>Fraction Characterized</u>
1:1 water	water soluble
MgCl ₂	weakly adsorbed / ionically bound
H-H	weakly adsorbed / dilute acid soluble
H-H Hydroxy	amorphous iron oxides
AOD	amorphous iron oxides
CBD	crystalline iron oxides
HNO ₃	sulfide minerals
Method 3052	refractory matrix (silica, etc.)

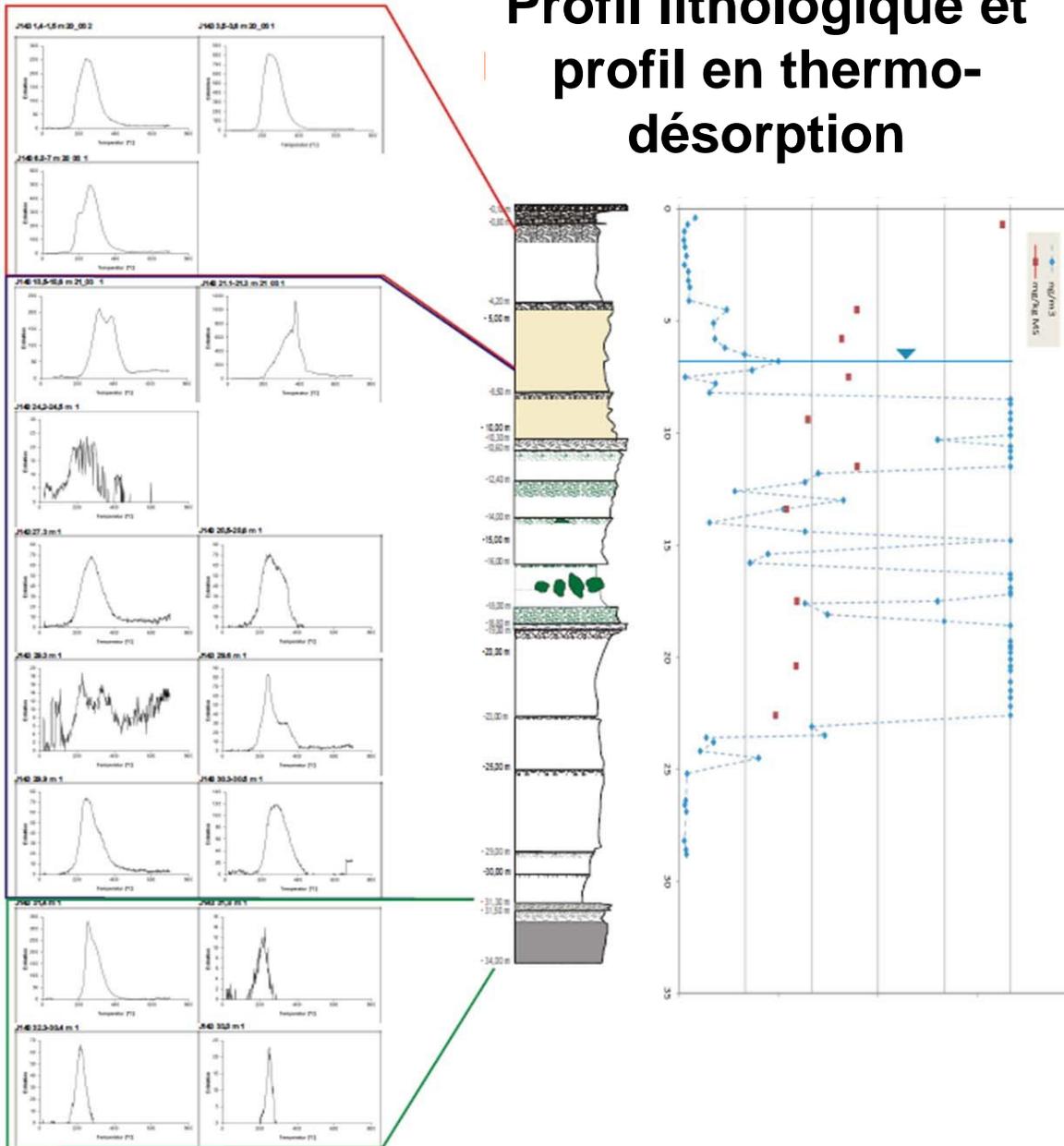
Source : Murphy, 2012



Géosciences pour une Terre durable

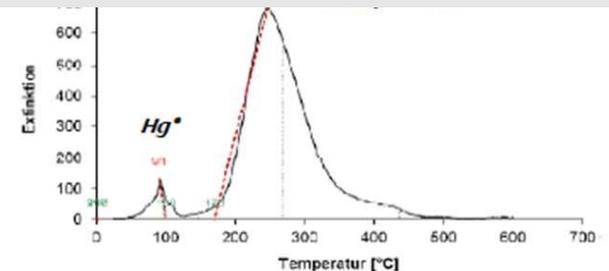
brgm

Profil lithologique et profil en thermo-désorption



Mesure au Lumex sous cloche à la sorte des carottes, indique l'occurrence de Hg^0 au sein de la zone saturée. Les thermogrammes de désorption thermique montrent :

- * L'occurrence de formes mercurielles complexées fortement liées à la matrice ($T^{\circ} C$ désorption étalées entre $150-400^{\circ} C$)
- * Des pics locaux de Hg^0



Spéciation des eaux

> Une spéciation possible

- À réaliser si besoin
 - Méthyl mercure si conditions réductrices - cadre de l'IEM
 - $\text{Hg}^\circ / \text{HgCl}_2$ – cadre du PG
- En première approche faire Hg total et Hg dissous
- Limites actuelles : difficulté de réaliser la spéciation au niveau des zones sources si $[\text{Hg}_{\text{tot}}]$ trop importantes



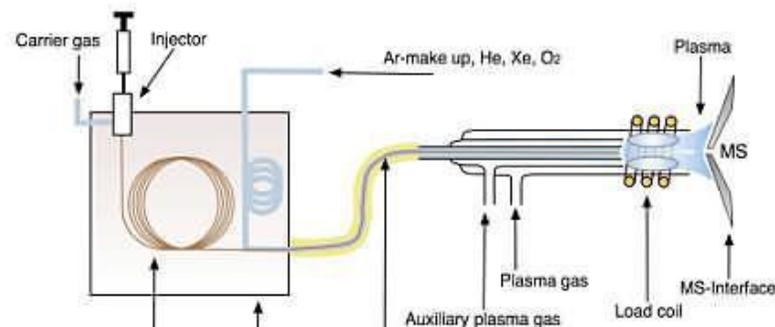
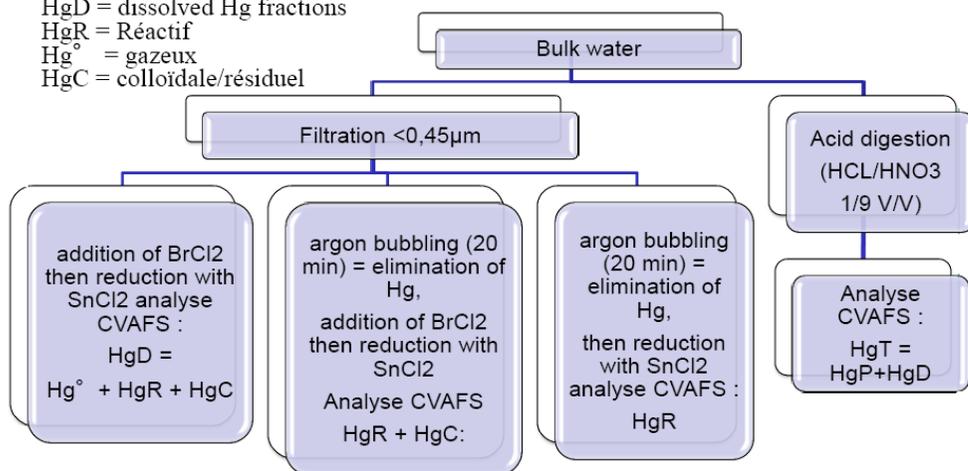
Water speciation

HgT = total Hg contents
 HgP = particulate mercury
 HgD = dissolved Hg fractions
 HgR = Réactif
 Hg° = gazeux
 HgC = colloïdale/résiduel

$$\text{HgP} = \text{HgT} - \text{HgD}$$

$$\text{Hg}^\circ = \text{HgD} - (\text{HgR} + \text{HgC})$$

$$\text{HgC} = (\text{HgR} + \text{HgC}) - \text{HgR}$$



<http://www.speciation.net/Public/Document/2007/08/11/2930.html>

Approche complémentaire de la spéciation par calcul géochimique

- > Le calcul et la modélisation géochimique peuvent donner des pistes = Spéciation prédictive : quelles sont les familles d'espèces mercurielles pouvant plausiblement être présentes dans un environnement physico-chimique donné dont on connaît les caractéristiques chimiques (ions majeurs, pH et T principalement) ?

→ PhreeqC, HP1

→ Bases de données thermody



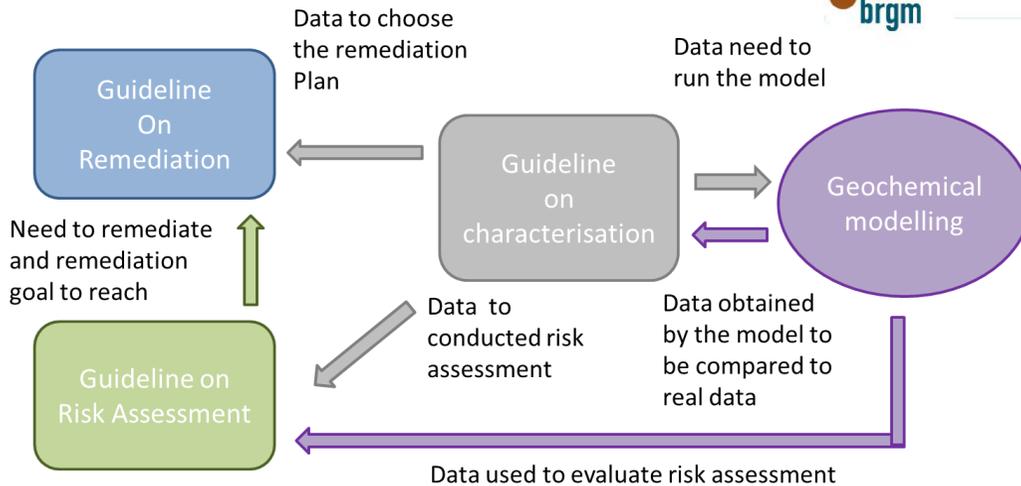
Source : Leterme, Jacques and Blanc, 2013 (sous presse)

Source : Blanc, 2013

Guides en appui à le gestion de pollution mercurielles

- > Projet Snowman
IMaHg
- > Groupe de travail au
Ministère

Document public



Final Workshop IMaHg:
Enhanced knowledge in mercury fate
and transport for Improved
Management of Hg soil
contamination

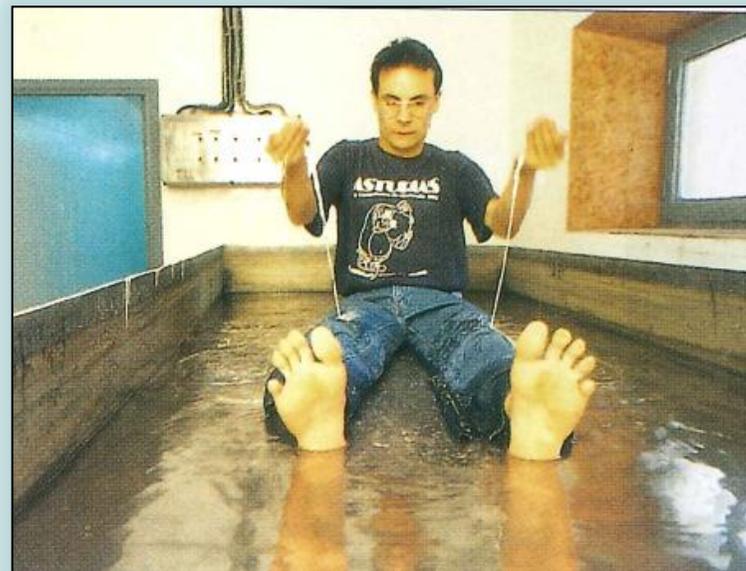
29th November 2013

Online conference in combination with
National hotspots

SNOWMAN NETWORK
Knowledge for sustainable soils



Fontaine à Hg de Colder (Géosciences, 2005)



Merci pour votre attention