

# 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 :

- Hg<sup>0</sup> ou Hg(0)
- Hg<sup>+</sup> ou Hg(I) (instable)
- Hg<sup>2+</sup> 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 <sup>0</sup>
II	Ion mercurique libre	Hg <sup>2+</sup>
II	Chlorocomplexes	HgCl, HgCl <sup>2</sup> , HgCl <sup>3-</sup>
II	Hydroxocomplexes	Hg(OH) <sup>-</sup> , Hg(OH) <sub>2</sub>
II	Thiocomplexes	HgSR, CH <sub>3</sub> HgSR
II	Monométhylmercure	CH <sub>3</sub> HgCl
II	Diméthylmercure	CH <sub>3</sub> HgCl <sub>2</sub>
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 ( $\text{Hg}^\circ$  et  $\text{HgCl}_2$ ), chimique (catalyseur  $\text{HgCl}_2$ ), Production d'acétaldéhydes et d'acides acétiques (hydratation d'acétylène avec  $\text{HgSO}_4$ )
- **L'industrie papetière, du traitement / préservation du bois** (procédé dit « Kyan »  $\text{HgCl}_2$ )
- **L'industrie extractive** (distillation du cinabre ( $\text{HgS}$ ) et métallurgique, etc.)
- **L'Industrie agrochimique** (acétate de phényl mercure, chlorure d'éthylmercure = fongicide)
- **L'Artisanat** (manomètres & thermomètres  $\text{Hg}^\circ$ , miroirs  $\text{Hg}^\circ$ , tanneries et chapelleries (feutre),  $\text{HgNO}_2$ )
- **L'armement** (fulminate de mercure)

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

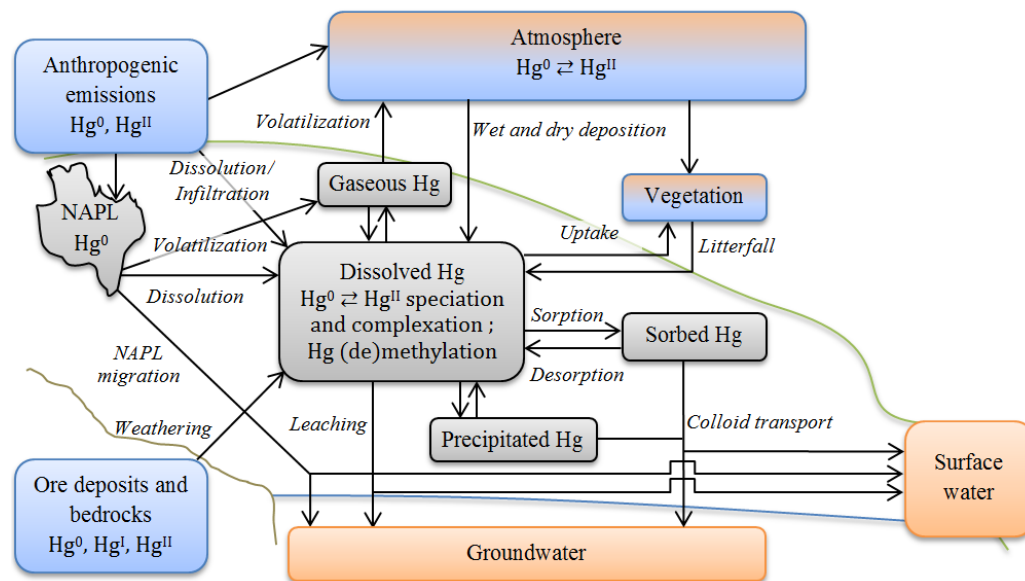
> La spéciation du Hg est contrôlée par de nombreuses réactions dont :

- 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 <sup>-3</sup>	2008	2009
A seuil	Mercure inorganique	ATSDR	Orale (sub-chronique)	100	MRL = $2 \mu\text{g}$ Hg.kg <sup>-1</sup> .j <sup>-1</sup>	2001	2009
A seuil	Méthylmercure 22967-92-6	US EPA	Orale	10	RfD = $0,1 \mu\text{g}$ kg <sup>-1</sup> .j <sup>-1</sup>	2001	2009
A seuil	Acétate de phénylmercure (62-38-4)	US EPA	Orale	100	RfD = $8 \cdot 10^{-2}$ $\mu\text{g} \cdot \text{kg}^{-1} \cdot \text{j}^{-1}$	1996	2009

Source : INERIS 2010

- Mercure élémentaire Hg<sup>0</sup> est classé Repr. Cat. 2
- Chlorure mercurique HgCl<sub>2</sub> 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 <sup>3</sup>
	Hg° mercure métal	liquide	20-60	0	2
				20	13,2
				30	29,5
				40	62,4
	HgCl <sub>2</sub> 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)



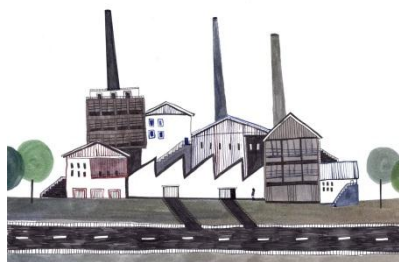
**Hg<sup>0</sup>, mobile, biodisponible  
en phase vapeur**

→ 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**
  - ✓  $\text{Hg}^{\circ}$  → expositions directes par inhalation, ingestion de sols, d'eau et de végétaux,
  - ✓  $\text{MeHg}$  → exposition indirecte par consommation de poissons,
  - ✓  $\text{Hg}^{2+}$  → 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



Stabiliser le mercure en connaissance de cause



Stabiliser du mercure déjà stabilisé sous sa forme la plus stable ?

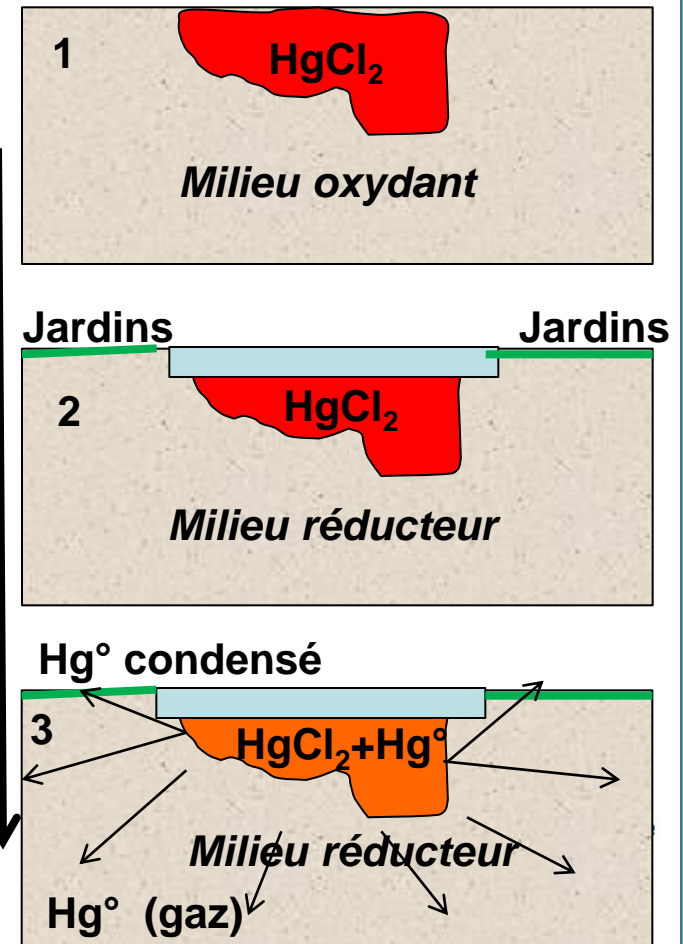


# Place de la spéciation du mercure dans la gestion des sites et sols pollués : cadre du PG (2/4)

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  $\text{HgCl}_2$  (traitement du bois)

→ Car zone source sol qui pollue la nappe



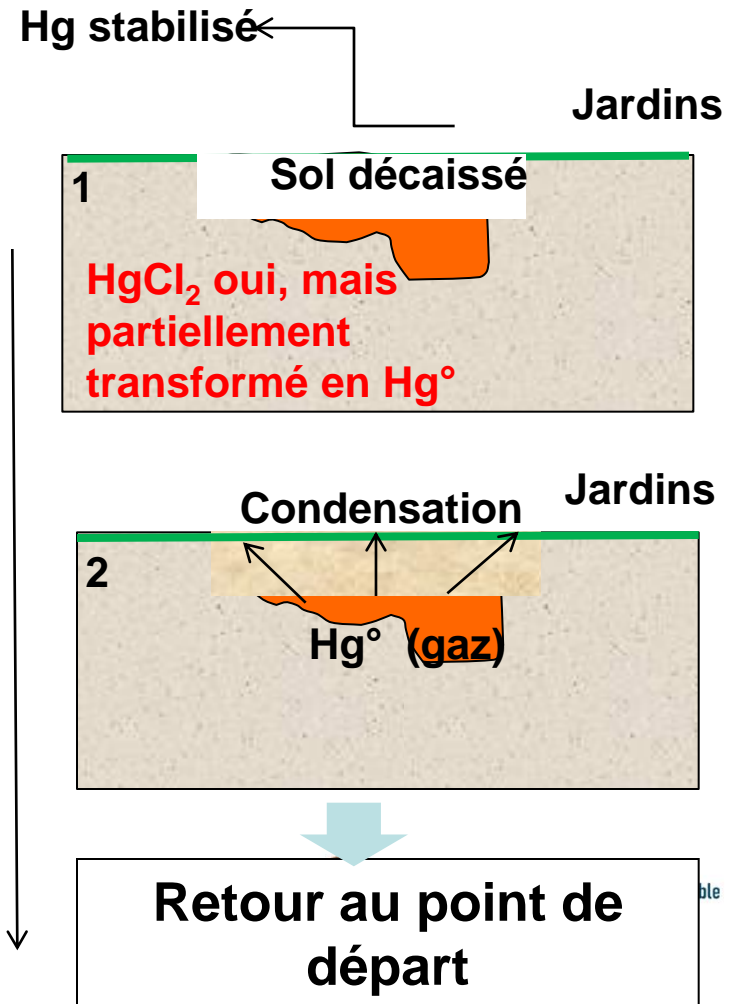
# Place de la spéciation du mercure dans la gestion des sites et sols pollués : cadre du PG (3/4)

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  $\text{HgCl}_2$



# 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

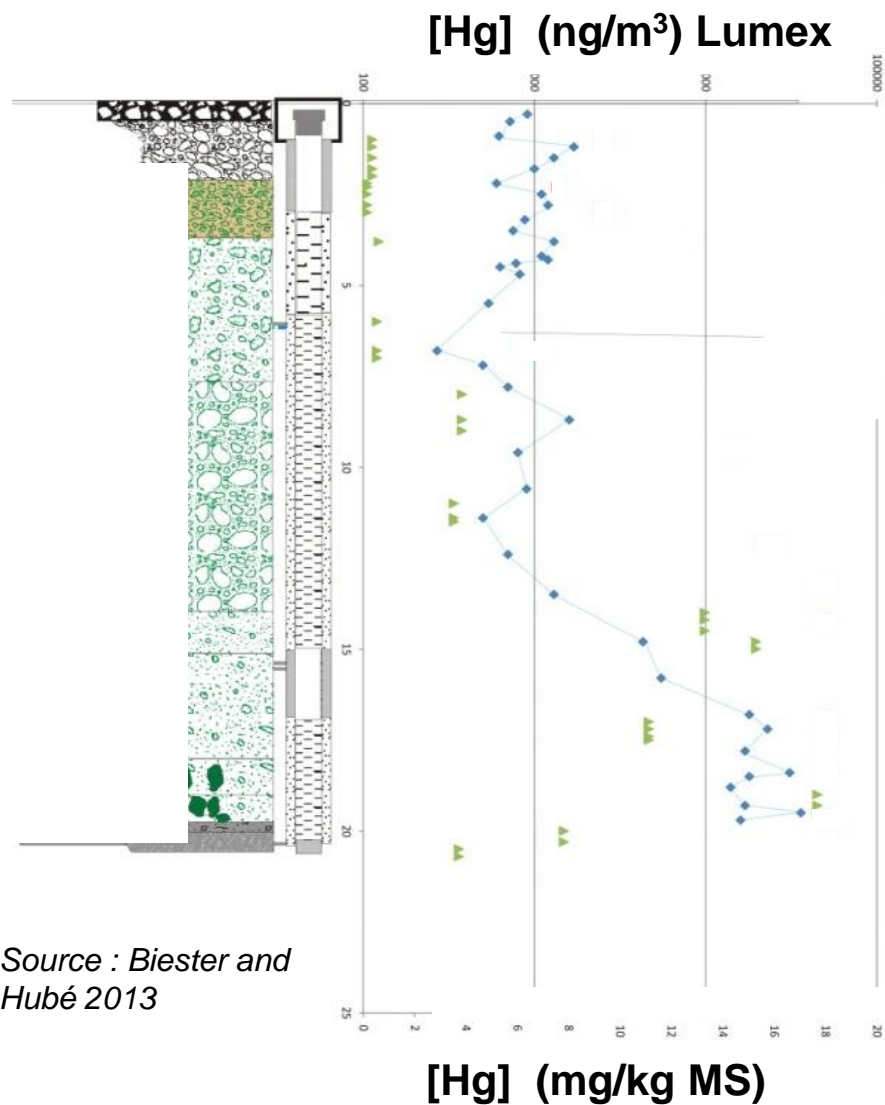
# Le mercure ne pose pas forcément un problème : analyse en spéciation comme outil d'orientation et de gestion

- > **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

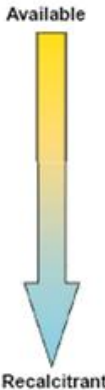
L'occurrence de Hg<sup>0</sup> vapeur mesurable au contact de la matrice solide lors de l'extraction des carottes signe la présence de mercure élémentaire dans le milieu échantillonné





# 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 <sub>2</sub>	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 <sub>3</sub>	sulfide minerals
Method 3052	refractory matrix (silica, etc.)

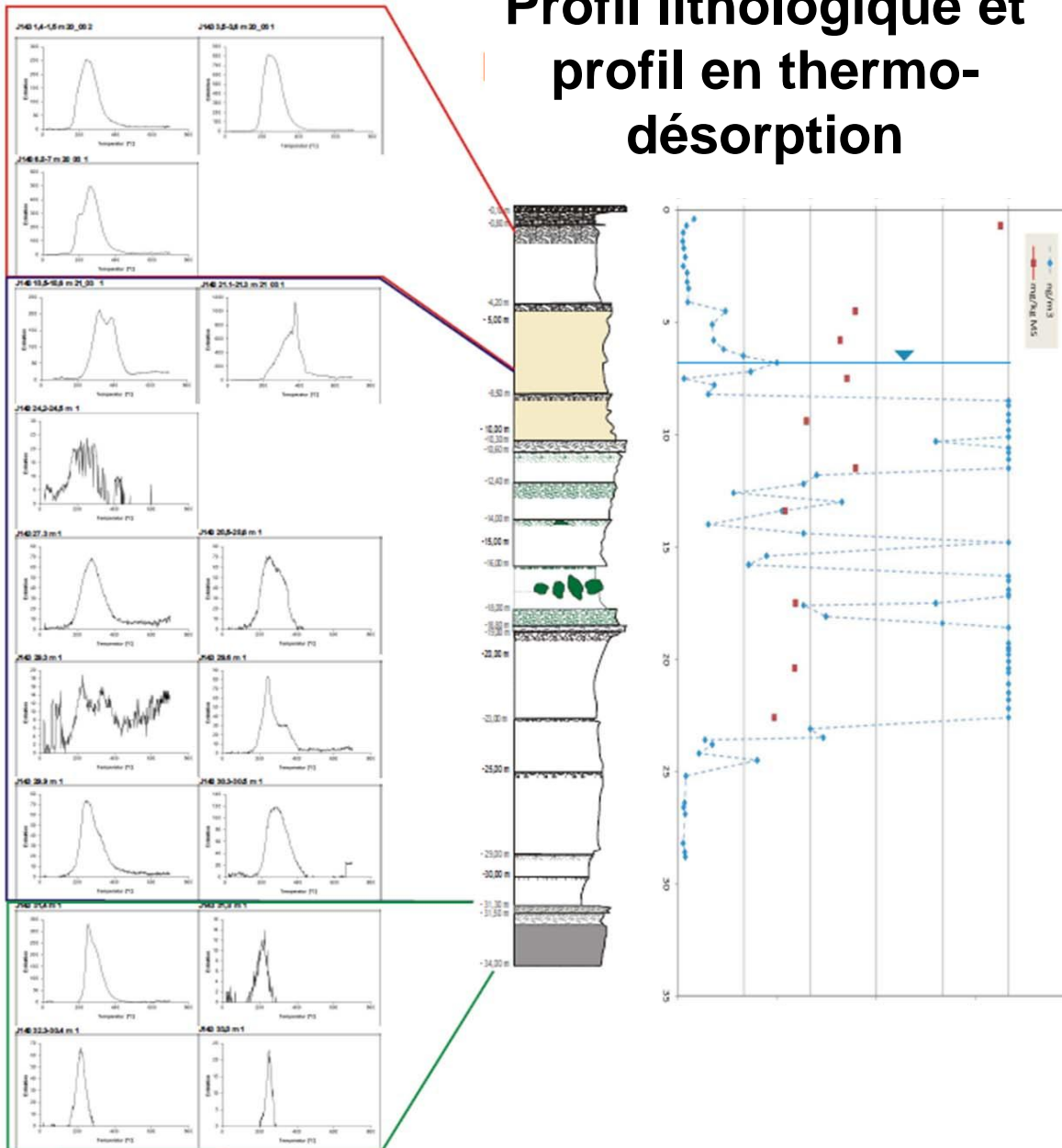
Source : Murphy, 2012



Géosciences pour une Terre durable

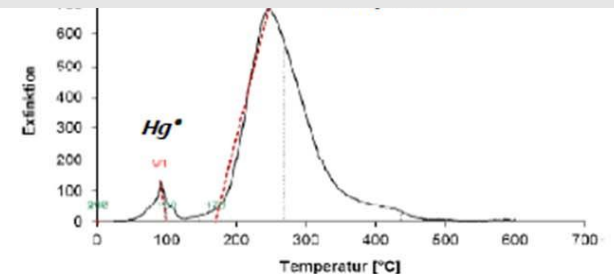
**brgm**

# 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
  - $\text{Hg}^0 / \text{HgCl}_2$  – 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



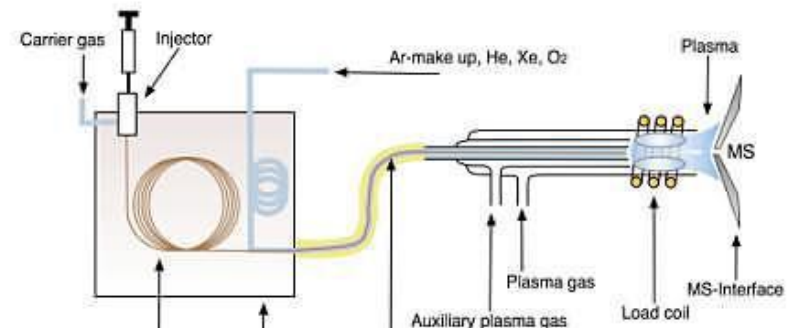
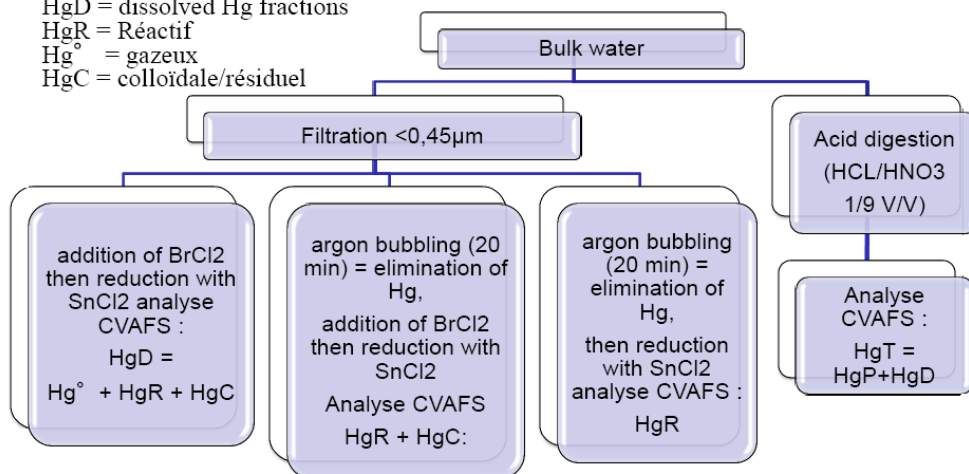
### Water speciation

$\text{HgT}$  = total Hg contents  
 $\text{HgP}$  = particulate mercury  
 $\text{HgD}$  = dissolved Hg fractions  
 $\text{HgR}$  = Réactif  
 $\text{Hg}^0$  = gazeux  
 $\text{HgC}$  = colloïdale/résiduel

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

$$\text{Hg}^0 = \text{HgD} - (\text{HgR} + \text{HgC})$$

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



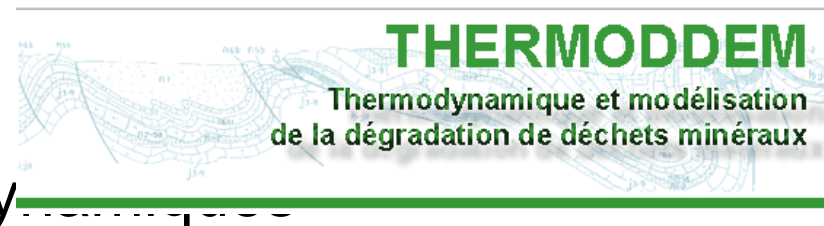
<http://www.speciation.net/Public/Document/2007/08/11/2930.html>

# 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



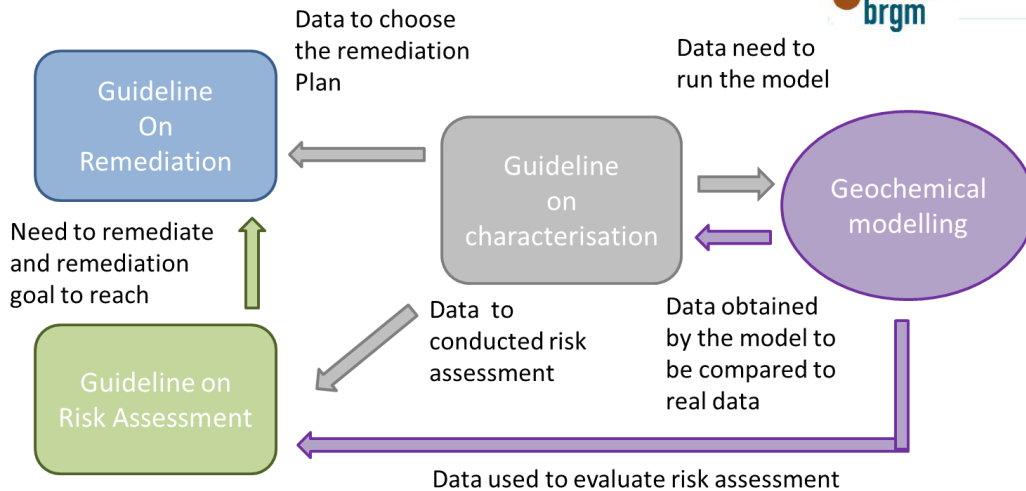
Source : Leterme, Jacques and Blanc, 2013 (sous presse)

Source : Blanc, 2013

# Guides en appui à le gestion de pollution mercurielles

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

Document public



brgm SGI CE AIRE SCK•CEN

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

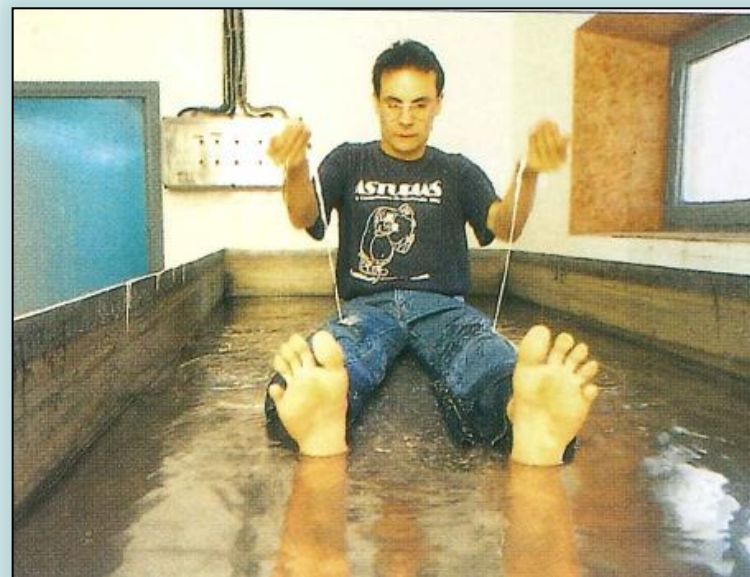
**29<sup>th</sup> November 2013**

Online conference in combination with  
National hotspots

SNOWMAN NETWORK  
Knowledge for sustainable soils



Fontaine à Hg de Colder (Géosciences, 2005)



**Merci pour votre attention**