

# Evaluation du cycle du mercure sur le bassin de la Seine.

J.L. Colin<sup>1</sup>, R. Losno<sup>1</sup>, S. Triquet<sup>1</sup>, E. Bon Nguyen<sup>1</sup>,

<sup>1</sup> *Laboratoire Interuniversitaire des Systèmes Atmosphériques (LISA), Université Paris XII Val-de-Marne, 61 avenue du général De Gaulle, 94010 Créteil Cedex*

## 1. Introduction

Les éléments métalliques sont présents à tous les niveaux du bassin versant. Du fait de leur bioaccumulation potentielle, ils font partie des polluants réglementaires à surveiller en toute priorité. Parmi ces derniers (Zn, Cd, Ni, Cu, Pb, Hg...) le mercure apparaît le plus mal documenté. Il est cependant un des plus dangereux (sous sa forme Me-Hg) en raison de ses potentialités de bioaccumulation et contrairement aux autres éléments ses teneurs atmosphériques ne baissent pas. En effet, si les mesures de restriction des émissions métalliques ont globalement conduit à une baisse significative des flux de retombées atmosphériques, seul le mercure reste inchangé en raison d'un cycle de vie particulièrement long. Les mesures restrictives prises devraient commencer à produire leurs effets ces prochaines années et c'est maintenant qu'il est particulièrement important de suivre ses teneurs atmosphériques.

## 2. Dépôts atmosphériques de mercure

### 2.1. Sites

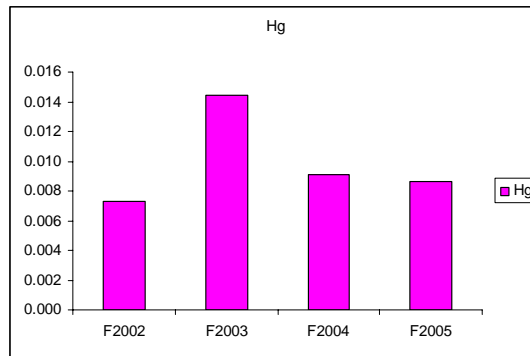
Le LISA assure depuis plusieurs années le suivi des dépôts atmosphériques des éléments métalliques et du mercure sur le bassin de Seine. Nous disposons de stations opérationnelles représentatives des milieux urbain (Créteil) et rural (Vouzon) extrapolables à l'ensemble du bassin. Ces deux stations permettent de différencier l'apport local parfois fortement contaminé d'un apport externe. Cette surveillance sur le long terme que nous sommes les seuls à assurer est indispensable pour pouvoir suivre l'évolution des flux d'entrée des métaux par la voie atmosphérique. Les travaux précédents nous ont montrés que l'hétérogénéité spatiale et temporelle des phénomènes observés était suffisamment faible pour se limiter à deux stations et à un pas mensuel.

### 2.2. Evolution temporelle

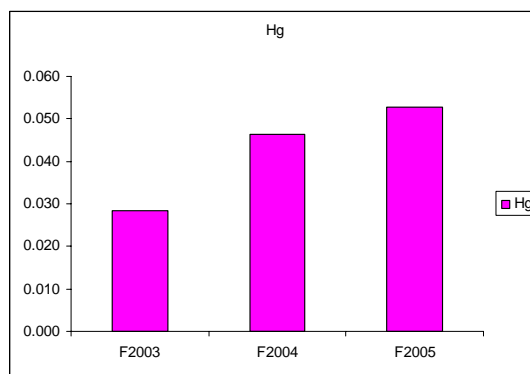
Le dispositif retenu pour la collecte du dépôt total (dépôt sec et humide), a été précédemment décrit (Azimi et al., 2004, Colin et al., 2005). Par des investissements propres au LISA, nous avons développé un analyseur de mercure dissous dans l'eau.

Nous disposons maintenant de plusieurs années de mesures des flux d'entrée du mercure à l'écosystème via le dépôt humide et nous pouvons commencer à établir des tendances.

Nous constatons une relative stabilité de ces flux de dépôt sur le site rural de Vouzon (figure 1), voire une augmentation régulière sur le site urbain de Créteil (figure 2)

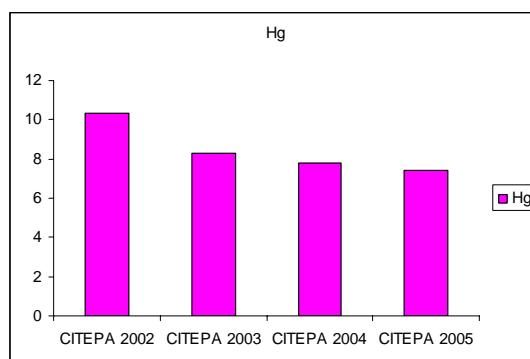


**Figure 1:** Evolution des flux de dépôt du mercure total ( $\mu\text{g.m}^{-2}.\text{j}^{-1}$ ) de 2003 à 2005 sur Vouzon.

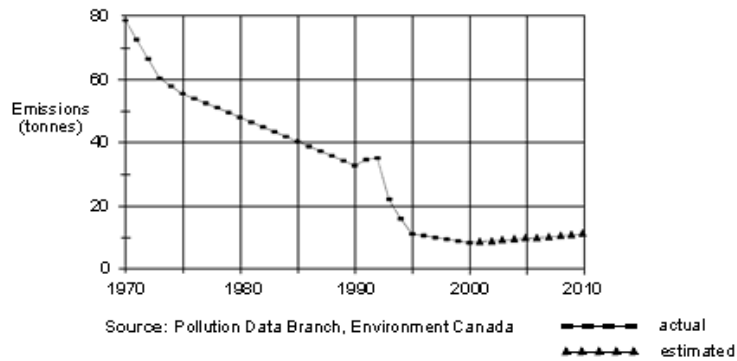


**Figure 2:** Evolution des flux de dépôt du mercure total ( $\mu\text{g.m}^{-2}.\text{j}^{-1}$ ) de 2002 à 2005 sur Créteil.

Cette tendance ne traduit pas les réductions des émissions anthropogéniques du mercure menées depuis de nombreuses années aussi bien en France (figure 3) que dans les autres pays développés comme le Canada (figure 4).



**Figure 3:** Emissions de mercure total (en tonnes par an) estimées pour la France (CITEPA).



**Figure 4:** Emissions de mercure total (en tonnes par an) estimées pour le Canada.

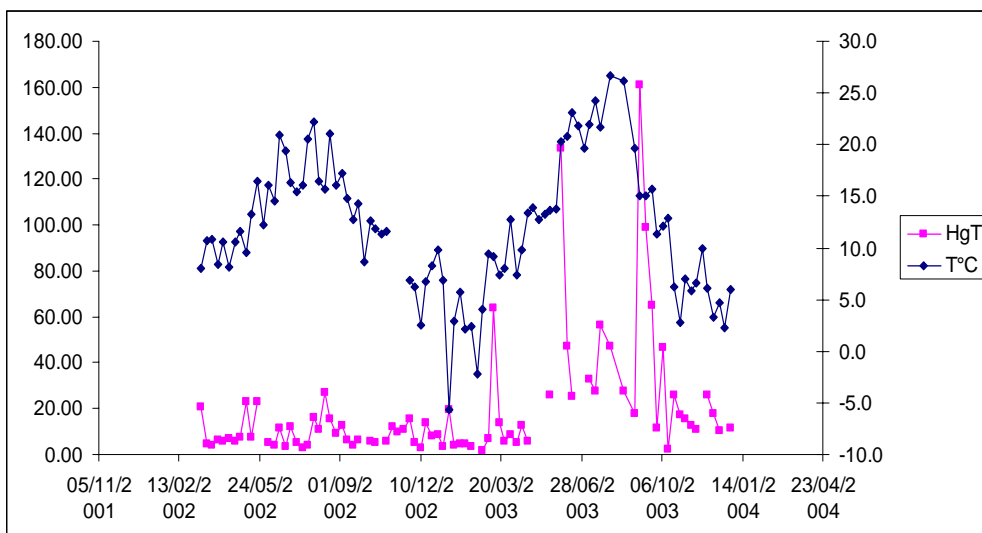
Il faut cependant noter que cette tendance semble s'inverser pour le Canada à partir des années 2000 (figure 2).

Toutefois le mercure a un comportement tout à fait singulier puisque c'est le seul élément qui présente un cycle de vie associant les trois milieux, air, eau, sols/sédiments. En effet ce mercure déposé via les précipitations sous forme oxydée dissoute ou particulaire va se réduire dans les sols ou sédiments et donner lieu à un flux de réémission de mercure gazeux ( $Hg_0$  ou formes méthylées).

Le mercure sera volatilisé à partir du sol selon plusieurs étapes : réduction des formes  $Hg(II)$  en  $Hg(0)$  par des agents biotiques et abiotiques, cette étape ne concernant pas le  $Hg(0)$  déjà présent dans le sol sous forme gaz ou adsorbé sur la phase solide ; diffusion ou transport de masse de  $Hg(0)$  vers la surface ; diffusion ou transport de masse de  $Hg(0)$  à travers l'interface sol-air vers l'atmosphère.

Ces mécanismes dépendent fortement de la température. En général, les taux de volatilisation de mercure les plus élevés ont été rapportés en été par rapport aux autres saisons.

Nos propres observations menées sur les flux de dépôt du mercure total à Vouzon (figure 5) montrent une relation entre les fortes températures observées pendant l'été caniculaire de 2003 et des flux de dépôt très élevés. On peut penser que des quantités plus importantes de mercure ont pu être réémises des sols pendant cette période et contribuer de la sorte à un enrichissement prononcé des précipitations.



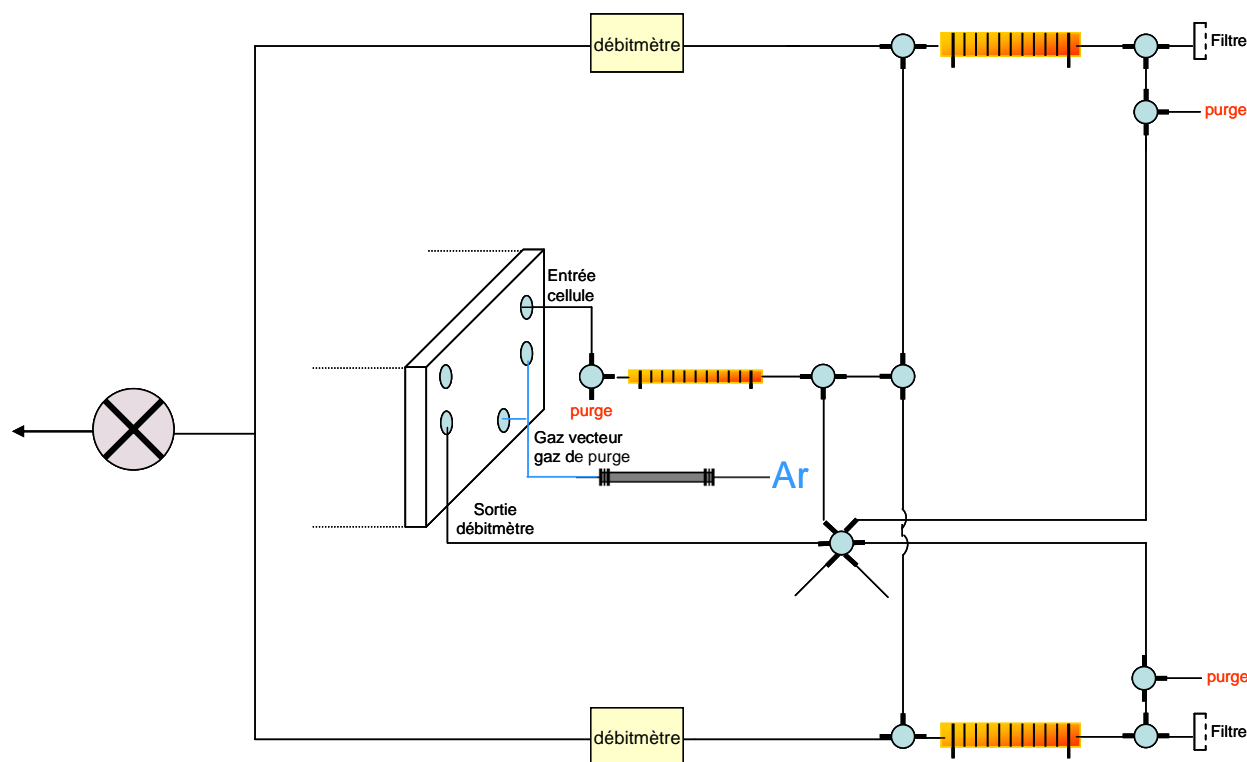
**Figure 5:** Evolution comparée du profil de température ( $^{\circ}C$ ) et du flux de dépôt du mercure total ( $ng.m^{-2}.jour^{-1}$ ) à Vouzon.

Il est impossible de savoir à ce stade dans quelle mesure ce mécanisme de réémission du mercure gazeux pourrait compenser le dépôt. Mais cela montre qu'il est nécessaire de mesurer le mercure sous toutes ses formes dissous, gazeux et particulaire et ses flux d'émission aussi bien que de dépôt pour quantifier son impact sur les écosystèmes.

### 3. Stratégie de mesure du mercure gazeux

Pour atteindre les objectifs proposés, nous devons donc mesurer le mercure gazeux et son flux. Fort de notre expérience réussie sur la réalisation de l'analyseur de mercure dissous, nous avons demandé un financement dans le cadre de cette nouvelle phase PIREN pour développer un système de mesure du mercure gazeux adapté à la mesure des flux d'émission par la « méthode du gradient ». Elle consiste à mesurer la concentration du mercure gazeux à deux hauteurs différentes et les paramètres dynamique des masses d'air traversant la parcelle étudiée.

Lorsqu'un flux de mercure est émis par le sol, il diffuse dans l'air qui le surmonte et s'y mélange. Il apparaît donc un gradient de concentration entre deux points situés sur une même verticale à deux hauteurs différentes, que l'on appellera respectivement point haut et point bas. Ce gradient est proportionnel au flux, à la vitesse horizontale du vent et à la vitesse de diffusion verticale, qui sera assimilée à de la diffusion turbulente (Lo et Mc Bean, 1948; Yaglom, 1977; Garland, 1977). Cette diffusion sera mesurée grâce à un anémomètre sonique 3D, qui nous donnera les paramètres micro-météorologiques nécessaires. L'anémomètre fournira aussi la vitesse horizontale du vent. Cette approche de la mesure des flux du mercure élémentaire est aussi expérimentée par d'autres équipes de recherche (Fritsche et al, 2007).



**Figure 6:** Schéma opérationnel de l'analyseur de mercure.

Le gradient sera mesuré par un appareil de notre conception basé sur le mécanisme classique d'absorption du mercure par l'or métallique. Pour construire cet appareil, nous avons apporté un soin particulier à la précision de la mesure absolue des concentrations aux deux niveaux car le gradient est

la différence entre ces deux grandeurs. L'imprécision sur le gradient croit donc dramatiquement quant le gradient se rapproche de l'incertitude absolue de la mesure de chacun des points haut et bas. Cet appareil se compose de deux pièges à or qui seront placés à 0,5 et 6 m du sol et à travers duquel seront pompés simultanément des masses d'air égales, mesurées par deux débitmètres massiques. L'analyse de la masse de mercure capté par chacun des capteurs se fera en désorbant à chaud sous flux d'argon le mercure capturé par le piège à or afin de le concentrer à nouveau sur un piège à or analytique placé à l'entrée d'un analyseur de vapeur de mercure par fluorescence atomique (Tekran). Une deuxième désorption de ce piège analytique permettra l'analyse quantitative de la masse de mercure présente dans l'air échantillonné. Cette double désorption garantit la meilleure reproductibilité des analyses entre les deux pièges haut et bas par l'unicité de la cellule d'analyse. Les débitmètres massiques lèvent l'incertitude liée aux différences de température et de pression qui peuvent apparaître dans la chaîne de pompage.

Après des tests de fonctionnement au laboratoire, cet appareil pourra être déplacé sur le terrain pour y réaliser les premières mesures de flux d'émission de Hg(0). Une sélection de sites se fera avec le concours de Laurence Lestel (CDHTE-CNAM) qui a déjà commencé à répertorier des zones de déchets ayant accueilli des déchets autres que des ordures ménagères. Nous envisageons de mener une première campagne de mesures dès l'arrivée de la chaleur, en Mai, Juin de cette année.

#### 4. Bibliographie

- Azimi S. Rocher V., Beuvin L., Varrault G., Thevenot D., Colin J.L., Rousseau C., Triquet S. et Coquery M. (2004) Evaluation des flux de retombées atmosphériques d'éléments inorganiques et de mercure sur le bassin de la Seine et détermination de leurs origines *Rapport d'activité 2003 du programme PIREN-Seine*, <http://www.sisyphe.jussieu.fr/internet/piren/>
- Cambier P., Colin J.-L., Losno R. et Triquet S. (2006). Flux de mercure et d'autres éléments dans des parcelles agricoles. *Rapport d'activité 2005 du programme PIREN-Seine*, <http://www.sisyphe.jussieu.fr/internet/piren/>
- J. Fritsche, M. Zeeman, D. Obrist and C. Alewell (2007), Air-biosphere exchange of elemental mercury determined with micrometeorological methods, *Geophysical Research Abstracts*, Vol. 9, 02138, <http://www.cosis.net/abstracts/EGU2007/02138/EGU2007-J-02138.pdf>
- J. A. Garland (1977), The Dry Deposition of Sulphur Dioxide to Land and Water Surfaces, *Proceedings of the Royal Society of London. Series A, Mathematical and Physical Sciences*, Vol. 354, No. 1678, pp. 245-268A.
- K. Lo and G.A. McBean (1978), On the Relative Errors in Methods of Flux Calculations, *J. Applied Met.*, 17, 1704-1711.
- A.M. Yaglom (1977), Comments on Wind and temperature flux-profiles relationship, *Bound Layer Meteor II*, 89-102.