

Le mercure en France au XXe siècle: usages et devenir

Laurence Lestel, CDHT-CNAM, 5 rue du Vertbois, 75003 Paris, lestel@cnam.fr

Le mercure en France au XXe siècle: usages et devenir	1
1. Introduction	1
2. Quantification des usages du mercure en France	2
3. Mercure: usages et rejets	3
3.1. Industrie du chlore	3
3.2. Fabrication de thermomètres	4
3.3. Dentisterie (amalgames dentaires)	5
3.4. Piles	5
3.5. Laboratoires d'analyses.....	6
3.6. Fabrication de lampes à décharges et de tubes fluorescents.....	6
3.7. Fabrication d'appareils de mesures (baromètres, ...).	7
3.8. Quelques autres usages du mercure dans la deuxième moitié du XXe siècle	7
4. Les apports anthropiques de mercure dans l'environnement	8
4.1. Mercure dans les ordures ménagères (OM).....	8
4.2. Mercure vers hydrosphère	8
4.2.1 Rejets de mercure par les installations classées.....	8
4.2.2 Les rejets annuels de mercure vers le milieu hydrique.....	9
4.3. Mercure vers atmosphère	9
4.3.1 Généralités sur les rejets dans l'air	9
4.3.2 Métallurgie du zinc et du plomb.....	10
4.3.3 Charbon et énergie fossile	11
4.3.4 Bilan des rejets atmosphériques pour la France	11
4.4. Cycle du mercure et spéciation.....	11
4.5. Schéma de circulation du mercure anthropique en France en 1990	12
5. Conclusion et perspective.....	12
6. Bibliographie.....	13

1. Introduction

Contrairement à d'autres métaux comme le plomb, le mercure d'origine naturelle (rejeté lors des éruptions volcaniques ou par érosion de la croûte terrestre) représente un pourcentage important des émissions atmosphériques de mercure par rapport aux émissions anthropiques. Pour les modèles qui ont tenté d'établir le rapport entre ces deux types de sources entre 1988 et 1995, l'apport anthropique de mercure varie en effet entre 40 et 68%, la dernière valeur proposée étant de 55% (Jackson 1997). Ce sont les usages et le devenir de ce mercure anthropique que nous expliciterons dans ce rapport.

La prise de conscience des dangers du cycle du mercure (après Minamata) a conduit à la création de vastes programmes de surveillance et de contrôle du mercure, comme le réseau EMEP en Europe ou le réseau canadien CAMNET. Les recherches y sont largement pluri-disciplinaires comme en témoignent les conférences internationales "Mercury as a global pollutant" (6^{ème} à Minamata en octobre 2001) qui représentent plus un source d'information au niveau global et mondial qu'au niveau local et français.

Depuis les années 1990, plusieurs études françaises ont cherché à cerner les apports anthropiques de mercure dans l'environnement (Le Touche 1992, Thomassin 2003, Azimi 2003, Colin 2004) à partir des activités reconnues comme génératrices de mercure. Le texte qui suit rappellera tout d'abord l'histoire de ces différents secteurs d'activités en France, l'amélioration des procédés et l'évolution de leurs rejets mercuriels. Dans une deuxième partie, nous présenterons des schémas de circulation du mercure anthropique vers les milieux environnementaux.

2. Quantification des usages du mercure en France

L'analyse des statistiques des douanes, de l'industrie minérale puis des fédérations des métaux non ferreux permet de déterminer la quantité de mercure utilisée en France depuis le début du XIXe siècle. La France a de tout temps importé ce dernier d'Espagne (Almaden), de Yougoslavie (Idria) et d'Italie (Monte Amiata)¹.

La différence entre importations et exportations de mercure indiquent la consommation apparente de mercure en France. Celle-ci s'élève à 29 000 tonnes depuis le début du XIXe siècle dont 11000 tonnes pour le XIXe siècle, 7000 tonnes dans la première moitié du XXe siècle et 11000 tonnes pour la deuxième moitié du XXe siècle. La Figure 1 montre la consommation de mercure en France après la Deuxième Guerre Mondiale. La tendance est nettement à la diminution de la consommation de mercure ces dernières années. Les plus grandes fluctuations sont dues à l'ouverture dans les années 1950 puis à la fermeture dans les années 1990 d'unités d'électrolyse pour la fabrication du chlore (voir paragraphe 3.1). Cette remise sur le marché de grandes quantités de mercure a induit un marché de mercure secondaire (mercure recyclé) dont l'importance est grandissante. Ainsi, en 1997, le mercure primaire (tiré de ses minerais) ne couvre plus que 60% de la consommation (Verhille 2000).

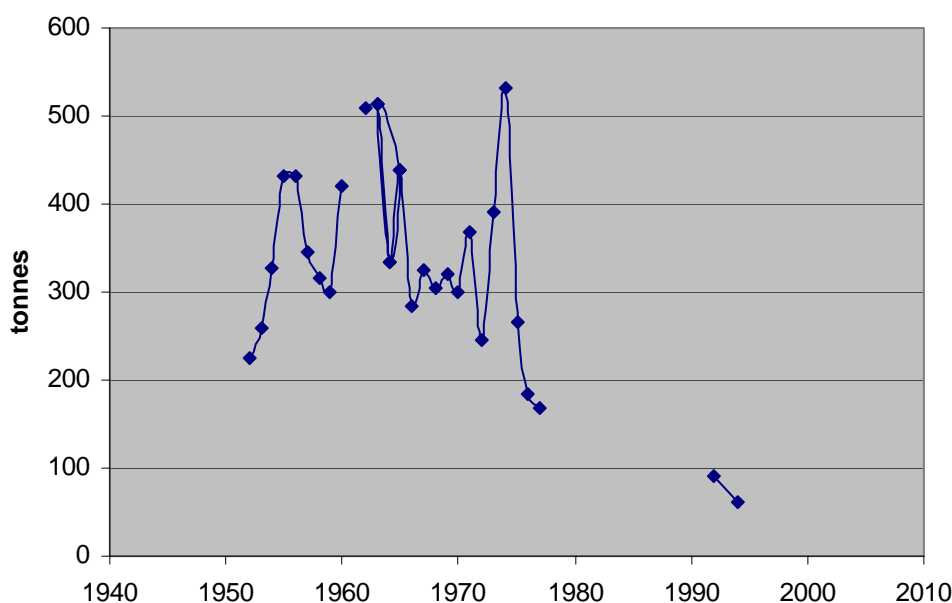


Figure 1: Consommation française de mercure (1950-2000). Sources: *Annuaire Minerais et Métaux* (puis *MINEMET* puis *MetalEurop*) 1952-1990 et *Insee*.

Les statistiques d'usage du mercure ne semblent pas exister pour la France. Les auteurs français se réfèrent souvent à des chiffres décrivant la répartition des différents usages du mercure pour les Etats-Unis (Duval 1968, p.22). On trouve cependant deux séries de données pour la France, l'une réalisée en 1974 par Ternisien, chargé par le gouvernement français de faire un état des lieux des pollutions d'origine industrielle en France (Ternisien 1974, p.53), l'autre résultant d'une estimation réalisée par l'ADEME en 1993 de flux de mercure "contenu dans les déchets" et pouvant donc donner une idée de l'importance relative des secteurs d'activité où le mercure est présent. (AGHTM 1999, p.33) Ces graphiques montrent clairement l'importance du secteur Electrolyse (pour la fabrication du chlore) au détriment des secteurs plus traditionnels d'utilisation du mercure, comme la pharmacie, dans la deuxième moitié du XXe siècle.

¹ Pour l'importance relative de la production de ces mines, voir Hylander, 2003.

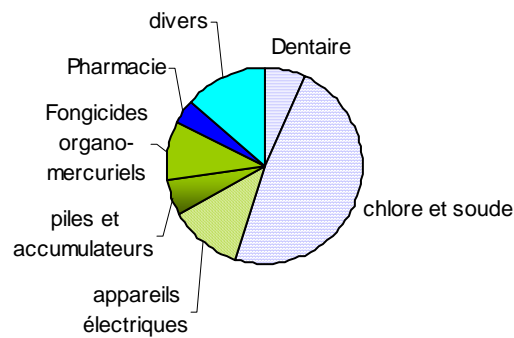


Figure 2: Usages du mercure en France (1972) (Ternisien 1974)

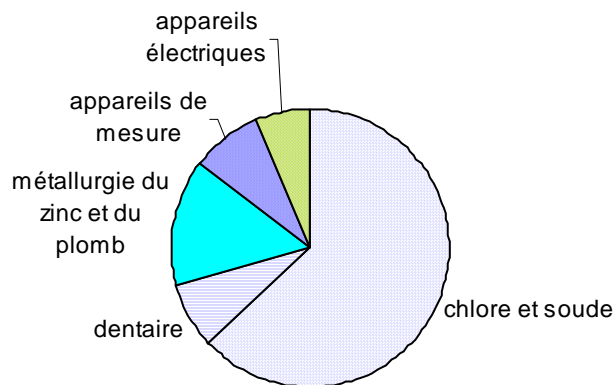


Figure 3: Mercure "contenu dans les déchets" (France, 1993) - 122 tonnes.

3. Mercure: usages et rejets

3.1. Industrie du chlore

Les premiers brevets d'électrolyse du sel pour l'obtention de chlore et de soude ont été déposés par Castner et Kellner en Allemagne en 1892 même si Henry Gall et de Montlaur avaient déjà fait des essais de fabrication de chlorate de potassium à partir de chlorure de potassium par électrolyse, à Villers-Saint-Sépulchre (Oise) dans l'usine appartenant à la "Société des Produits Antiseptiques" en 1886 (Matignon 1930). Le mercure sert de cathode liquide en fond de cuve, les anodes ont été en charbon (graphite), puis en titane recouvert d'oxyde de titane et de ruthénium (anodes DSA: Dimensionnally Stables Anodes introduites dans les années 1965). Elles sont placées horizontalement à moins de 5mm au dessus du mercure. L'électrolyse a lieu à pH 4 et 85°C. Le chlore se forme à l'anode; à la cathode est obtenu un amalgame entre le sodium formé et le mercure (de 0,2 à 0,5% de Na) que l'on fait s'écouler lentement. L'amalgame récupéré est décomposé en présence d'eau déminéralisée dans des tours d'acier remplies de morceaux de graphite imprégnés de métaux de transition (Fe, Ni), ce qui permet de récupérer de la soude exempte de chlorure de sodium et d'hydrogène.

Avant la deuxième guerre mondiale, l'usine française la plus importante utilisant un électrolyseur à mercure est l'usine de Saint-Auban (04) où existent en 1929 72 couples de bacs comprenant chacun 1250 kg de mercure (Bunet 1929). Le développement du procédé est limité par le prix élevé du mercure. Solvay installe sa première unité d'électrolyse à mercure à Tavaux en 1930. Dans le bassin de la Seine, ont existé deux petites unités de production de chlorate de soude par électrolyse à proximité de Compiègne, à Lamotte Breuil en 1911 (AN F12 7614) et à Venette dans les années 1920 (S.A. de Vains, 1924). Kuhlmann a utilisé l'électrolyse au mercure à Villers Saint-Paul (Oise) dans les années 1950 (Léger 1988, p.136).

Chaque ouverture d'usine provoque une forte demande de mercure (environ 500 tonnes). De plus le procédé induit des pertes de mercure (sous forme de rejets ou de déchets) qui sont compensées chaque année par l'achat de mercure comme l'indique le Tableau 1.

Les pertes de mercure vers l'hydrosphère étaient de 14,4 t pour l'année 1972 (Ternisien 1974, p.13). Elles ont été fortement réduites dans les années 70 pour atteindre 1,1 g/T de capacité de production de chlore en 1983, soit environ 1,8 tonnes, et 0,25 g de Hg/T en 1992 (Miquel 2001). Parallèlement, les rejets vers l'atmosphère ont été réduits jusqu'à 2g/T de Cl₂ produit en 1992 et 0,005g/T en 1999, soit 0,08 tonnes de mercure, ce qui représente un rejet 200 fois moindre qu'en 1977 (Miquel 2001, p.113).

Tableau 1: Achats de mercure en tonnes pour l'industrie du chlore en France (tonnes)
(Ternisien 1974, p.45)

1969	1970	1971	1972
150	170	196	52

A la suite de Minamata, le Japon a procédé au remplacement du procédé au mercure par deux autres procédés apparus plus tardivement. La moitié de leurs cellules furent remplacées par des cellules à diaphragme (D) en 1976 et l'autre moitié en cellule à membrane (M) en 1986. En Europe, ces deux procédés n'ont pris progressivement la place du procédé mercure qu'au fur et à mesure de l'arrivée en fin de vie des électrolyseurs à mercure. En 1990, l'Ospar 90/03 (Oslo-Paris) (convention pour la protection du milieu marin de l'Atlantique Nord-Est également appelée Convention de Paris pour la prévention de la pollution de la mer du Nord) avait recommandé à ses membres d'avoir converti l'ensemble de leurs unités d'électrolyse à mercure au profit d'autres technologies non polluantes, comme l'électrolyse à membrane, à l'horizon 2010. Entre 1995 et 2000, la part du procédé mercure a diminuée de 64 à 54% en Europe tandis que celle du procédé membrane augmentait de 11 à 22%, le procédé diaphragme restant stable à 24% (données EuroChlor citées par Fauvarque 2001). La production française actuelle de chlore, de l'ordre de 1,4 millions de tonnes par an, est assurée à 50% environ par le procédé à cathode de mercure, dans 7 usines réparties sur le territoire: Tavaux (Solvay), Lavéra (Elf Atochem), Saint-Auban (Elf Atochem), Jarrie (Elf Atochem), Thann (AlbemarlePPC), Harbonnières (PChim) et Loos (EMC) (Vignes 1997).

La fermeture programmée des usines d'électrolyse à cathode de mercure en Europe va mettre sur le marché environ 10000 tonnes de mercure entre 1999 et 2020 (12000 t d'après Euro Chlor), soit 500 tonnes par an à comparer à la consommation mondiale de 4500 tonnes (Verhille 2000, Fauvarque 2001).

3.2. Fabrication de thermomètres

Le mercure est utilisé comme fluide dans les thermomètres du fait de son coefficient de dilatation élevé depuis le 17e siècle. Mais il n'a été retenu pour les thermomètres à usage médical qu'à la suite d'Allbut, médecin anglais, en 1867. En France ces thermomètres ont été fabriqués depuis le début du XXe siècle à Ingwiller (Société Maas) dans le Bas Rhin. Cette société employait 70 personnes au début des années 1970, s'est modernisée en 1994 pour porter sa capacité de production de 3 millions à 5 millions de thermomètres par an (dont une bonne partie était exportée au Japon) (AGHTM 1999, p.43-44). Elle a arrêté sa production en 1997, deux ans avant l'interdiction définitive de la vente des thermomètres au mercure en France le 1er mars 1999 (arrêté du 24 décembre 1988). Ces thermomètres se répartissaient entre les particuliers et les hôpitaux où le taux de casse était très élevé. La consommation de thermomètres dans le milieu hospitalier a été estimée à 11 thermomètres

par lit d'hôpital et par an, à raison de 2 g de mercure par thermomètre, ce qui représentait 12,3 tonnes de mercure en 1992 (Le Touche 1992). 90% de ces thermomètres étaient cassés, donc envoyés en décharge ou incinérés.

3.3. Dentisterie (amalgames dentaires)

L'introduction des amalgames mercure-métal (argent) pour le traitement des caries date du début du XIXe siècle. Ils contiennent à l'heure actuelle environ 50% de Hg (0,6g de Hg par amalgame) et sont obtenus par trituration à froid d'une poudre (par exemple Ag:70%, Sn 25%, Cu 4%, Zn, 1%) avec le mercure. Ces "plombages" ne contiennent pas de plomb. Nombres de pays ont diminué leur consommation d'amalgame au mercure mais la France consommerait encore 35t de Hg/an pour cet usage (contre 26t en 1994 aux Etats-Unis) et les dents des Français contiennent environ 240 tonnes d'amalgame contre 60 t en Suède (Picot 1998). La salive humaine contient de 10 à 50 µg/L de mercure, ce chiffre dépendant du nombre d'amalgames, très variable suivant les sujets (Miquel 2001, p.37).

Les représentants de la profession dentaire indiquent des chiffres plus faibles d'après une estimation réalisée en 1996: 30560 praticiens utilisent régulièrement de l'amalgame, correspondant à une consommation annuelle de 21,4 à 29 tonnes de mercure. Ces actes génèrent entre 14,5 et 19,75 tonnes de déchets mercuriels (exprimés en tonnes de mercure par an), dont 10% de déchets solides (excès d'amalgame, reste des capsules pré-dosées) et 90% de déchets en suspension (générés par la dépose des anciens amalgames et la dépose des nouveaux, rejetés dans le crachoir ou lors de l'aspiration) (AGHTM 1999, p.46).

Ces rejets ont essentiellement lieu vers le milieu hydrique, par le biais des réseaux d'assainissement. La concentration de mercure est assez forte dans les conduites d'égouts à la sortie des immeubles où travaille un dentiste. Une partie de ce mercure se dépose. Le stock de sédiments mercuriels dans les conduites d'égouts en France est estimé à 65-130 tonnes contenant environ 25% de mercure, soit de 16 à 33 tonnes de mercure (AGHTM 1999, p.46).

3.4. Piles

Les piles contenant du mercure sont de plusieurs types:

- les piles alcalines contenant 0,6% de Hg en amalgame avec Zn
- les piles alcalines sans mercure où la quantité de mercure est de l'ordre de 0,0025%.
- les piles boutons (des appareils auditifs par exemple) qui contenaient 30% de Hg sous forme de HgO (piles Ruben-Mallory) avant d'être remplacées après 1999 par des piles zinc/argent ou lithium.

Le marché français des piles est rappelé dans le Tableau 2 pour 1991. Lors du changement de réglementation concernant les piles alcalines en 1991 (Directive européenne 91/157 interdisant -sauf exception- la mise sur le marché de piles contenant plus de 0,025% de poids de mercure), les producteurs français annonçaient une diminution forte de la présence de mercure dans les déchets, tablant sur 3 tonnes de mercure à partir des piles alcalines en 1992 contre 10 à 15 t en 1991 (Le Touche 1992). Or en 1996, il était vendu 22 000 tonnes de piles en France, représentant 17,8 tonnes de mercure, dont 9,6 t pour les piles alcalines (AGHTM 2000, p.22). La directive européenne n'a en fait été traduite en droit français qu'en 1997 (décret 97-1328 du 30 novembre 1997).

Tableau 2: Marché français des piles en 1991. Source: EuroPile (Syndicat européen des fabricants de piles).

pile	Hg par unité	% du marché	Nombre unité consommées par an	Qté de mercure associée
pile bouton	30%	1,3	7,15 millions	7,15 tonnes
piles alcalines	< 0,025%	54	297 millions	10 à 15 tonnes
Piles salines	<0,025 mg	40	220 millions	5,5 kg en 92
Piles bouton Zn/air	0,5 à 1%	0,7	3,85 millions	négligeable
Piles au lithium	0%	0,5	2,75 millions	0

L'Union Européenne a durci sa directive en 1998, abaissant le seuil de mercure dans les piles à 0,0005% de poids de mercure (Directive 98/101 du 22 décembre 1998), directive traduite en droit français en 1999(décret 99/374 du 12 mai 1999) mais en 1996, le taux moyen de mercure dans les piles alcalines récupérées était de 0,1%, largement supérieur au taux attendu de 0,025%. Il faudra donc attendre encore plusieurs années pour que le tonnage de mercure dans les piles récupérées diminue significativement. Le tableau indique l'évolution du tonnage en mercure dans les piles vendues et dans les piles récupérées (Miquel 2001, p.191)

Tableau 3: Mercure dans les piles (source: MATE)

	Tonnes de mercure dans les piles vendues	Teneur de Hg par pile vendue (%)	Tonnes de piles récupérées contenant du mercure*
1990	18,3	0,092	
1991	10,5	0,055	
1992	8,3	0,042	
1993	6,4	0,032	0,5
1994	3,5	0,018	4,25
1995	2,4	0,012	7,32
1996	2	0,010	4,84
1997	1,4	0,007	11,4
1998	0,79	< 0,05	12
1999	0,34	< 0,025	12
2000		< 0,0005	10

* sur la base d'informations volontaires des professionnels, ce qui explique l'écart entre 4,84 t annoncé en 1996 et 17,6 t calculé comme Hg contenue dans les piles mises au rebut pour la même année.

3.5. Laboratoires d'analyses

Les cuves à mercure pour la récupération des gaz ont utilisées depuis Cavendish (vers 1766), jusque dans les années 1980 dans les laboratoires d'analyses médicales. Mais le secteur ayant le plus contribué au rejet de mercure dans l'hydrosphère est celui des laboratoires d'analyse de l'eau qui déterminent la demande chimique en oxygène (DCO) selon la norme NFT90-101 en utilisant du sulfate de mercure. Environ 220 laboratoires sont agréées en France pour effectuer les analyses d'eaux usées.

Les chiffres fournis par l'OCDE en 1992 attribue à ce secteur d'activité une contribution de 1,7% sur 6 pays de l'OCDE (Scandinavie, Pays-Bas, USA) et de 1,5 % sur les USA relativement à la consommation totale de mercure. En France cela représenterait 1,3 à 1,5t /an au début des années 1990, qui partaient intégralement vers le milieu aquatique avant que ne se mette en place la récupération dans des bacs spécialisés "effluents DCO" (éliminés comme déchets spéciaux). A la fin des années 90, la quantité totale de mercure utilisée par ce secteur se situe dans la fourchette de 22 à 900 kg par an, la méthode des micro-dosages ayant tendance à se généraliser (Le Touche 1992, AGHTM 2000, p. 24, Mouchel 2004).

3.6. Fabrication de lampes à décharges et de tubes fluorescents

L'industrie des tubes luminescents au néon s'est développée en Europe au début du XXe siècle. (grâce notamment à Georges Claude). Les premières lampes contenaient 0,5 à 2 g de mercure, contre 40 mg dans les années 1970, 15 mg en 1995 et 3 mg dans les lampes contemporaines. En 1991, il s'en était vendu 20 millions en France, contenant de 10 à 20 mg de Hg ce qui représente 0,4 tonnes de mercure. Les autres secteurs de consommation de mercure sont les lampes à mercure pour l'éclairage public et l'industrie, contenant entre 20 et 49 mg Hg par unité (vente de 1,5 millions de lampes en 1991 soit 60 kg de mercure), les lampes à iodures pour l'éclairage des stades et dans l'industrie (40 000 unités à 45 mg de Hg soit 2 kg par an), les lampes sodium haute et basse pression. à 0,9 mg de Hg pour 500 0000 unités soit 450 g de mercure par an (Le Touche 1992). 47 millions de tubes mis au rebut chaque année (Miquel 2001, p.209).

3.7. Fabrication d'appareils de mesures (baromètres, ...)

La consommation de mercure pour les appareils de mesure représente de 6,7 à 7,2% de la consommation totale de mercure d'après l'OCDE, soit 5 à 10 tonnes pour la France au début des années 1990 (Le Touche 1992, p.26). Le stock de mercure dans les baromètres européens est estimé à 96 tonnes (Miquel 2001, p.192).

3.8. Quelques autres usages du mercure dans la deuxième moitié du XXe siècle

Le mercure est utilisé pour les équipements de télécommunication et militaires (Relais Reed): ces relais contiennent environ 150 mg de mercure métallique par unité. Dans les années 80, les ventes annuelles de ces produits atteignaient 500 000 à 600 000 unités en France, ce qui correspond à 75 à 90 kg de mercure par an. Depuis, les quantités ont été réduites à 60 000 unités (1997) (AGHTM 2000, p. 28).

Les oxydes de mercure ont été utilisés dans les peintures anti-fouling pour les coques de bateau jusque dans les années 60 (Miquel 2001, p.179).

Le fulminate de mercure est un sel détonant de formule $\text{Hg}(\text{CNO})_2$, ou, en éclaté, $\text{O}=\text{N}-\text{C}-\text{Hg}-\text{C}-\text{N}=\text{O}$. La présence d'un carbone divalent explique l'instabilité de ce produit. Il est formé par action de $\text{Hg}(\text{NO}_3)_2$ en solution à 62°C sur un égal volume d'alcool à 90° . Isolé, le produit est une poudre blanche, mais en général, il est conservé sous l'eau et n'est séché par chauffage sous vide à $T < 40^\circ\text{C}$ que juste avant usage (Duval 1968, p.109). Ce fulminate est un explosif bien connu utilisé dans les détonateurs. Sa consommation mondiale est donc directement liée aux guerres (très forte augmentation de la consommation pendant la deuxième guerre mondiale).

Un grand nombre de composés de mercure ont été utilisés pour le traitement des graines, notamment celles des céréales, avant les semailles. Régulièrement des accidents liés à l'utilisation de ces graines pour la fabrication de farine et de pain a entraîné l'intoxication de populations (en Irak en 1956, 1960 et 1972, provoquant la mort de centaines de personnes et l'empoisonnement de plusieurs milliers d'autres. Des intoxications humaines similaires ont été enregistrées en 1961 au Pakistan, en 1963, 64 et 65 au Guatemala) (Bakir 1973). La Suède, qui utilisait à grande échelle des dérivés alkyl du mercure pour le traitement des graines, a par ailleurs montré comment la toxicité de ces graines avait provoqué la mort de nombreux oiseaux et de leurs prédateurs. Ces deux types d'événements ont participé au même titre que Minamata à la prise de conscience des dangers du mercure dans la deuxième moitié du XXe siècle ².

Au début du XXe siècle, le sublimé corrosif ou bichlorure de mercure était utilisé pour combattre les maladies cryptogamiques de la vigne et en particulier le black rot (Bouchonnet 1909, p.285). L'Angleterre a commencé à produire des dérivés organiques du mercure (essentiellement du diméthyl mercure) pour leur utilisation comme fongicide en 1914 (Hamilton 1949, p.113). Mais ce commerce ne s'est véritablement développé qu'à partir des années 1930 (Hunter 1975, p.315). A la suite des accidents des années 1960, l'utilisation des composés mercuriels pour traiter les semences a progressivement disparu.

Les composés organo-mercuriels entraient également dans la composition de fongicides destinés à combattre les moisissures de la pâte à papier. La France a publié une circulaire le 5 janvier 1976 pour interdire tout usage de biocides mercuriels dans les papeteries, une directive européenne a prohibé l'utilisation d'anti-parasitaires mercuriels en 1979 (directive européenne 79/117) et la France a supprimé toutes les dérogations à cette directive en 1989.

Rappelons par ailleurs l'incendie d'un entrepôt de l'Usine Sandoz à Bâle en 1986, entrepôt qui contenait 12 tonnes d'éthoxyéthylmercure destiné à être utilisé comme fongicide organomercuriel, et des insecticides organophosphorés (Echaubard 1993). En 1994, le marché français des produits phytosanitaires contenant du mercure a été estimé par la collecte auprès des exploitants agricoles de leurs produits phytosanitaires non utilisés. 1 à 5% des 7875 tonnes collectées contenaient du mercure (AGHTM 2000, p.28).

² Ces dangers étaient déjà parfaitement connus au XIXe siècle. Cf. Guillerme 2003.

Les usages traditionnels du mercure en pharmacie (traitement de la syphilis) diminuent après l'introduction de la pénicilline, on trouvera également beaucoup moins de doreurs sur métaux à l'aide de mercure après la Deuxième Guerre Mondiale.

4. Les apports anthropiques de mercure dans l'environnement

Comme pour tous les métaux, il existe de nombreuses estimations mondiales de rejets de mercure dans l'environnement dont la première date du début des années 1970 (Klein 1972, Nriagu 1988, Jackson 1997, Pacyna 2001, Pacyna 2003, ...).

L'étude la plus complète de métabolisme du mercure à partir de ses usages anthropiques est une étude suédoise qui montre que les émissions vers l'air ont principalement eu lieu après 1945, et ont été dues d'abord à l'industrie du papier, ensuite à celle des piles. Par contre les rejets vers l'eau et les sols ont toujours été conséquents, dans la deuxième moitié du XIXe siècle à cause des usages médicaux du mercure (traitement de la syphilis), puis après 1945 en usage dentaire, avant de diminuer drastiquement en 1995 (Jonsson 2000). Décrire le cycle du mercure après 1940 en France revient donc à sous-estimer la part de mercure émise par l'homme pour soigner la syphilis, pour laquelle nous n'avons d'autres chiffres que celui de la consommation apparente du mercure au XIXe siècle.

Dans les paragraphes suivants, nous indiquerons les données qui nous ont permis d'établir les rejets mercuriels en France vers l'air, l'eau et les sols.

4.1. Mercure dans les ordures ménagères (OM)

Dans les deux études classiques de l'ADEME de 1988 et 1993, sont proposés des valeurs moyennes de mercure contenu dans les ordures ménagères (OM): environ 5g par tonne en 1988, 3g/tonne en 1993 (Rousseaux 1988, ADEME 1998). Le CITEPA a évalué ce facteur entre 1,2 et 3,6g / tonnes d'OM. (basé sur des données de 1983-86). En 1999, la moyenne serait de 1,2 à 1,7 g/ tonnes de déchets avec des pointes jusqu'à 3g par tonne (AGHTM 2000, p.29). C'est une estimation plus faible que le CITEPA dont les données sont plus anciennes. Ceci reflète la diminution de la quantité de mercure dans les piles depuis 1986. En effet, d'après l'étude POLDEN 1995, 82% du mercure contenu dans les OM provenait des piles, 7% provenait des déchets putrescibles (aliments et déchets verts), 2% des papiers/cartons et 5% des plastiques (ADEME 1998).

Lors de l'incinération de ces OM (environ 30% du total des OM en 1992, 41% en 1998), ce mercure se répartit entre les gaz de combustion, les cendres volantes et les mâchefers (Tableau 4).

Tableau 4: Répartition du mercure après l'incinération des OM (ADEME 1998)

Sous-produits	Répartition massique en %	Teneur en mercure dans le sous-produit considéré
Mâchefers	25	3 mg/kg
Cendres volantes	11%	23,5 mg/kg
Gaz de combustion	64	0,42 mg/ Nm ³

En 1992, la seule UIOM réellement équipée pour le captage de mercure était la TIRU de Saint-Ouen dont le taux de dépollution mercurielle était de 70%. On estime maintenant que les UIOM retiennent de 12 à 37% du mercure initialement contenu dans les OM dans les déchets (mâchefers et mercure récupéré après traitement des eaux de lavage des fumées). Les rejets atmosphériques de mercure à partir de l'incinération des ordures ménagères sont passés de 8,2 à 16 t/an (Le Touche 1992, p.18) à 5-7,5 tonnes pour l'ensemble des cheminées des 300 UIOM en service en 1995-96 (AGHTM 2000 p. 29).

4.2. Mercure vers hydrosphère

4.2.1 Rejets de mercure par les installations classées

Le flux majeur est dû aux chloriers, même si ces derniers ont fortement réduit leurs émissions depuis les années 1970 (voir paragraphe 3.1). D'après le Réseau National de Données sur l'Eau

(RNDE), réunissant les données d'auto-surveillance des installations classées, les chloriers et l'usine de métallurgie de 1^{ère} fusion du zinc et du plomb (MetalEurop) étaient responsables de 84% des rejets des industriels vers l'hydrosphère en 1998 (Figure 4).

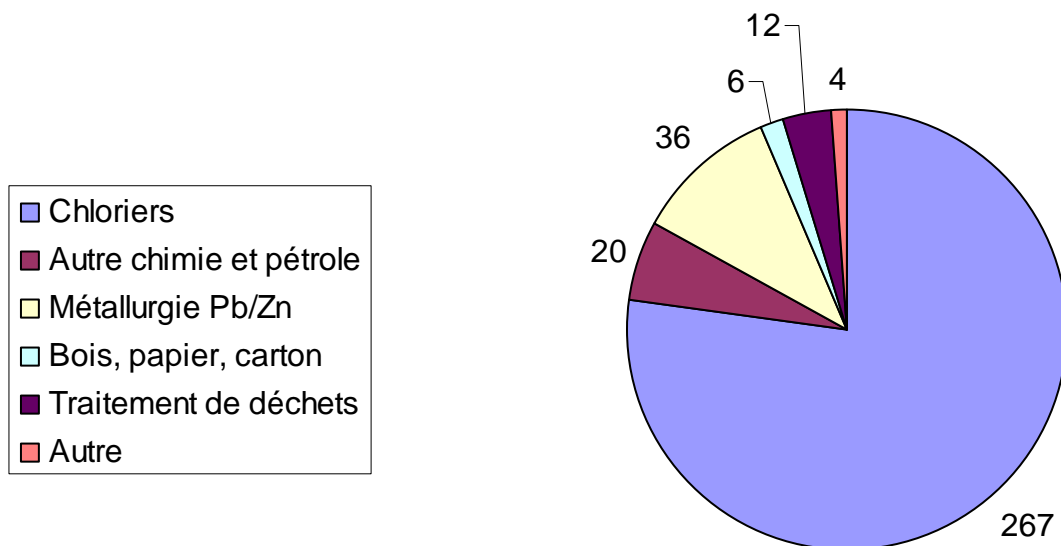


Figure 4: Rejets de mercure (flux en kg/an) des industries soumises à auto-surveillance vers l'hydrosphère (1998)

4.2.2 Les rejets annuels de mercure vers le milieu hydrique

Les rejets industriels, de l'ordre de 0,2 à 0,5 tonnes sont essentiellement rejetés vers le milieu naturel. Le plus gros apport de mercure vers les STEP est celui de la dentisterie (6t en 1990), suivi jusque dans les années 1990 par les laboratoires d'analyse de l'eau (1,3 à 1,6 t). Une partie de ce mercure reste piégé dans les canalisations. Celle qui arrive aux STEP enrichit les boues dont la teneur moyenne en mercure est de l'ordre de 2 à 8 g Hg/T (Le Touche 1992, contre une fourchette de 2 à 4,5 g Hg/t en 2003, Cambier 2004) ce qui représente de 1,2 à 4,8 tonnes de Hg.

4.3. Mercure vers atmosphère

4.3.1 Généralités sur les rejets dans l'air

Nriagu et Pacyna (1988) avaient fait une estimation des rejets mondiaux de mercure vers l'atmosphère pour les années 1980:

- Combustion du charbon
- Pour la fabrication d'électricité 155 à 542 10³ kg / yr
- Pour usage industriel et domestique 495 à 2970 10³ kg / yr
- Production métallurgique de plomb 7,8 à 16 10³ kg / yr
- Production métallurgique de cuivre et nickel 37 à 207 10³ kg / yr
- Incinération des déchets municipaux 140 à 2100 kg / yr
- Incinération de boues (sewage sludge) 15-60 kg / yr
- Combustion du bois 60 à 300 kg / yr
- Total des émissions 910 – 6200 t/yr

Ces chiffres semblent sous-estimer nettement la part de mercure provenant de l'incinération des ordures ménagères. Mais il faut noter que Pacyna et al. proposent pour l'Europe en 1995 + de 50% de Hg émis par la combustion du charbon et 3% seulement par la combustion des ordures ménagères (Pacyna 2001). Il convient donc d'effectuer des estimations au niveau français ou local pour mieux cerner les émissions anthropiques.

Au niveau européen, on peut distinguer quatre sortes de pays (Ebinghaus 1999):

- Pays pour lesquels les rejets sont essentiellement dus à l'industrie: Tchécoslovaquie, Belgique, Pays-Bas
- Pays où les rejets ont essentiellement lieu par combustion: Russie, Yougoslavie, Pologne, Roumanie
- Pays où les sources principales sont la combustion et l'industrie: Bulgarie, France, Italie, Portugal, Espagne et Grande-Bretagne
- Pays où tous les types de sources participent au rejet: Autriche, pays scandinaves,

D'après le Centre Interprofessionnel Technique de la Pollution Atmosphérique (CITEPA), les rejets atmosphériques français sont essentiellement dus à l'industrie manufacturière (37,1 tonnes soit 85% des rejets en 1990 puis 11,0 tonnes en 1999 soit 66% des rejets, comprenant le traitement des Ordures Ménagères); le secteur "transformation d'énergie" (combustion de charbon, pétrole, gaz) représentait 10% du total des rejets en 1990 et 22% en 1999 (de 4,2 à 3,6 tonnes). Le secteur tertiaire rejetait 2,4 tonnes de mercure en 1990 (5%) et 1,9 tonnes en 1999 (soit 13% des rejets). On constate donc que la diminution de la quantité de mercure rejetée vers l'atmosphère est entièrement due à la diminution des rejets du secteur industriel. Le détail des chiffres de rejets vers l'atmosphère par les chloriers et les IUOM montre que l'effort est essentiellement dû, dans la décennie 1990, aux progrès des IUOM (voir paragraphe 4.1).

4.3.2 Métallurgie du zinc et du plomb

Le mercure est une impureté de la blende (minerai de zinc), les concentrés de zinc pouvant contenir de 5 à 350 ppm de Hg. Lors du grillage de la blende, le mercure se vaporise en même temps que le dioxyde de soufre. On estime l'émission de mercure vers l'atmosphère à 8g de Hg par tonne de Zn produit et à 3g Hg par tonne de plomb produit (NILU 1982 cité par Le Touche, p.13). Les rejets de mercure issus de la métallurgie du zinc et du plomb étaient de l'ordre de 2,4 t/an au début des années 1980 (voir Figure 5).

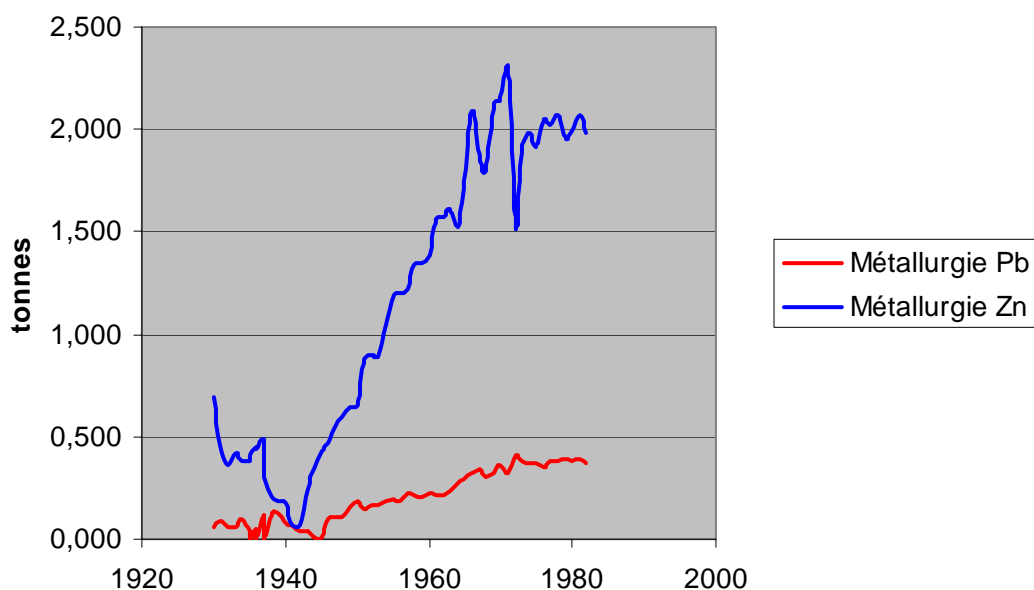


Figure 5: Rejets de mercure dans l'atmosphère par la métallurgie du plomb et du zinc (courbes établies à partir des statistiques de production de Pb et Zn et France).

Ce mercure était auparavant entièrement rejeté dans l'atmosphère. En France ces émissions concerne l'usine de métallurgie de 1^{ère} fusion de plomb et de zinc de MetalEurop à Noyelles Godault qui a fermé en 2003. La majorité des vapeurs de mercure y était piégée au sélénium, par formation de séléniure de mercure, composé très stable qui est éliminé par lavage. Les gaz encore chargés de 3 à 6 mg de mercure par m³ passent à nouveau dans des électro-filtres puis dans une tour de démercuration qui piège le mercure restant sous forme de calomel. En 1993, la production française de mercure et composés mercuriels issus de la métallurgie du zinc et du plomb était de 2 à 3 tonnes de mercure métallique, 11 à 12 tonnes de calomel et 10 à 12 tonnes de séléniure de mercure. Ce dernier ayant une teneur trop élevée en mercure pour être mis en décharge de classe 1 est pour l'instant stocké (AGHTM 1999, p.43).

4.3.3 Charbon et énergie fossile

Le taux moyen de mercure dans les produits fossiles est indiqué ci-après (valeurs les plus fréquentes) (Ternisien 1974, p.29):

- dans le charbon: 100-1000 ppb soit 0,1 à 1 mg par kilo
- dans le pétrole brut: 60-90 ppb soit 0,06 à 0,09 mg/kilo
- bitumes, asphaltes: 2 à 900 ppm soit 2 à 900 mg/kilo

Il faut ensuite affiner ce taux en tenant compte de la provenance des énergies fossiles consommées. Ainsi, la France importait au début des années 1990 2/3 de son charbon, celui-ci ayant une teneur moyenne de 0,2g de Hg par tonne de charbon. Le charbon français, le 1/3 restant, avait une teneur plus faible de l'ordre de 0,1g Hg par tonne. On peut donc estimer la quantité de mercure rejetée dans l'atmosphère à partir de la combustion du charbon à 4 tonnes par an (Le Touche 1992, p.13). A l'heure actuelle, la France n'exploite plus de mines de charbon et importe 100% de sa consommation. De même la combustion de 10 millions de tonnes de fuel lourd conduit à une émission de 1,5 t de Hg par an.

4.3.4 Bilan des rejets atmosphériques pour la France

Pour l'année 1990, on peut donc estimer les rejets vers l'atmosphère en France (Tableau 5):

Tableau 5: Rejets atmosphériques de mercure en France en 1990 (tonnes par an) (Le Touche 1992, p.18)

Combustion charbon	4
Pétrole, Fuel	1,5
Minerai Pb	0,4
Minerai Zn	2
Pollution atmosphérique industrielle	3,7
Incinération OM	8,2-16
Total	19,8 à 27, 6

4.4. Cycle du mercure et spéciation

Ce cycle a été étudié en détail après la catastrophe de Minamata. La particularité du mercure est qu'il est souvent présent sous forme gazeuse, ce qui a des répercussions sur la durée de vie de son cycle dans les écosystèmes. La durée de vie du mercure élémentaire est estimée à 1 an, alors que celle du mercure gazeux oxydé ou du mercure sous forme particulaire est de l'ordre de quelques jours (Wängberg 2003, Colin 2004). Les données rassemblées dans le tableau ci-dessous montre l'importance du mercure gazeux dans les rejets atmosphériques par rapport au mercure particulaire, très minoritaire.

Tableau 6: Spéciation du mercure dans les rejets atmosphériques (Dornier 1990, données de 1982)

Source	Mercure gazeux Hg°	gazeux Hg2+	particulaire
Combustion industrie, particuliers, centrales électriques	75%	20	5
Production primaire de Zn et Pb	90	10	-
Prod Chlore	45	45	10
Inc. OM	20	75	5

Rappelons que quelque soit la forme chimique sous laquelle le mercure est rejeté dans l'environnement, il peut subir une méthylation. C'est ce produit méthylé, hautement toxique, qui est facilement intégré dans la chaîne alimentaire.

4.5. Schéma de circulation du mercure anthropique en France en 1990

A titre d'exemple, nous indiquons ci-dessous le cycle du mercure anthropique en France concernant une centaine de tonnes de mercure au début des années 1990. Ce schéma reprend la plupart de données déjà commentées ci-dessus.

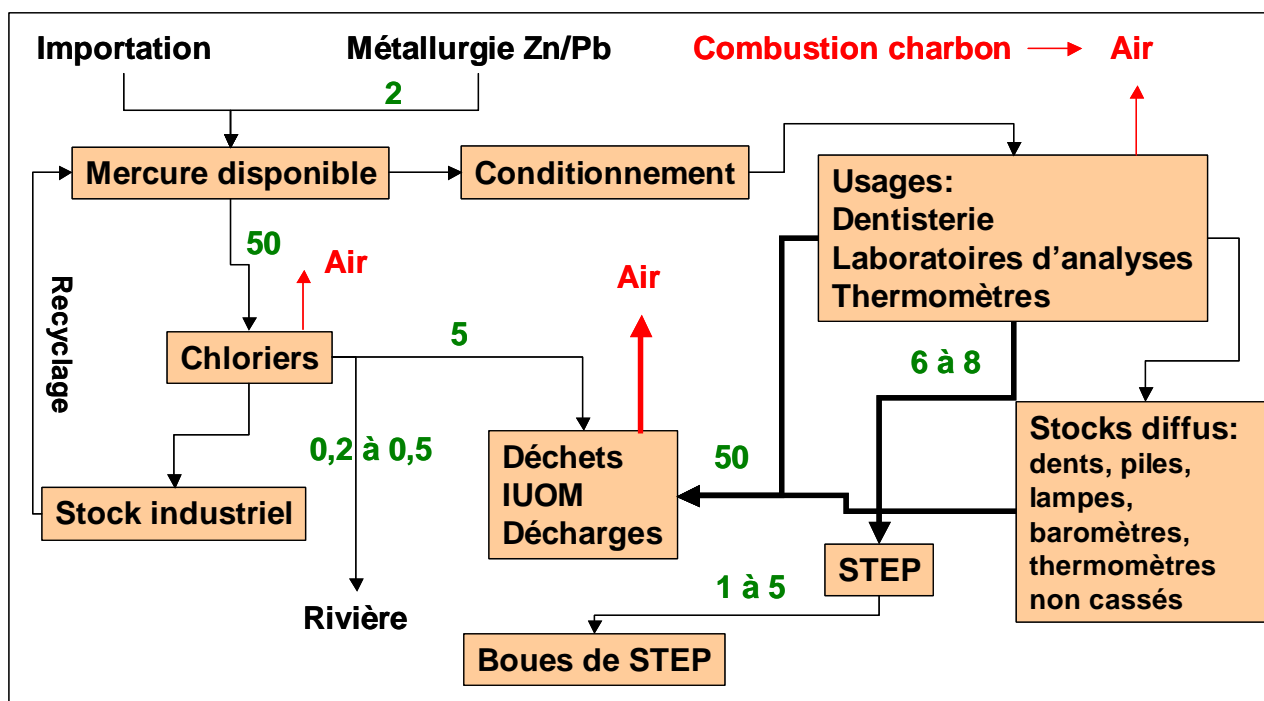


Figure 6: Circulation du mercure anthropique en France au début des années 1990.

5. Conclusion et perspective

Ce texte présente les prémices du cycle de vie du mercure en France dans la deuxième moitié du XXe siècle. Les données y sont plus parcellaires que le plomb mais on peut les compléter en tenant compte de statistiques industrielles de production de produits connexes comme Zn, Pb, Cl,... Par contre il n'existe que très peu de données sur les usages du mercure. Seule la prise de conscience des dangers du mercure a conduit les industriels et les services de l'Etat à récolter des informations, éparées (pas de série chronologiques continues). Ces données s'avèrent cependant intéressantes car elles traitent de l'ensemble du cycle du mercure, de ses usages à son devenir environnemental. L'ensemble de ces données conduira à l'établissement d'un modèle de circulation du mercure du même type que celui du plomb, pendant cette année 2005.

6. Bibliographie

- ADEME/INSAVALOR POLDEN (1998). La composition des ordures ménagères en France. *Rapport final et synthèse*. 59p. cote ADEME : BR5378.
- AGHTM (1999). Les déchets mercuriels en France, partie I. *TSM* (7-8) 19-48.
- AGHTM (2000). Les déchets mercuriels en France, partie II. *TSM* (3) 17-53.
- AN F12 7614. Enquête sur les fabriques de chlorate de soude par électrolyse (1911).
- Azimi, S. et al. (2003). Evaluation des flux de retombées atmosphériques d'éléments inorganiques et de mercure sur le Bassin de la Seine et détermination de leurs origines. PIREN Seine, Rapport 2003. Action 4.1.3.
- Bakir, F et al. (1973). Methylmercury poisoning in Iraq. *Science*, **181**, 230-241.
- Bunet, P. (1929). L'état actuel de l'industrie de l'électrolyse des chlorures alcalins, *Chimie et industrie*, **22**, 659-675.
- Cambier P, Colin J.L. (2004). Contribution des intrants agricoles, des récoltes et du drainage aux flux de mercure dans les parcelles cultivées. PIREN Seine. Rapport 2004. Action 4.1.6.
- Colin, J.L. et al. (2004). Evaluation des flux de retombées atmosphériques de mercure sur le bassin de la Seine, PIREN Seine, Rapport 2004, Action 4.1.3.
- Devilliers, D., Tillement, O., Vogler, M. (1992). Mise au point sur l'activité et les réalisations électrochimiques en France et au plan international. *Actualité Chimique* (1) 5.
- Duval, C. (1968). *Le mercure*, Que sais-je n°1317, PUF, Paris.
- Ebinghaus, R., Tripathi, R.M., Wallschläger, D. and Lindberg, S.E. (1999). Natural and Anthropogenic Mercury Sources and their Impact on the Air-Surface Exchange of Mercury on Regional and Global Scales" in *Mercury Contaminated Sites, Characterization, Risk Assessment and Remediation*, R. Ebinghaus, R.R. Turner, L.D. de Lacerda, O. Vasiliev and W. Salomons eds. Springer. pp.3-50.
- Echaubard, M., Ramade, F., Thybaud, E. (1993). Pollution du Rhin: un bilan mitigé. *La Recherche*, **24**, 1162.
- Fauvarque, J. (2001). Alliance entre Krupp Uhde et De Nora sur le procédé membrane. *Info Chimie*, **428**, 30-31.
- Guillaume, A. (2003). 1780-1830 : l'âge du mercure. *Rapport Piren Seine 2003*. Action 4.3.2.
- Hamilton, A., Hardy, H. (1949). *Industrial Toxicology*, Paul B. Hoeber, New York.
- Hunter, D. (1975). *The diseases of occupations*, Hodder and Stoughton, London, 5th edition.
- Hylander, L.D. Meili, M. (2003). 500 years of mercury production: global annual inventory by region until 2000 and associated emission. *Sci. Tot. Env.* **304**, 13-27.
- Jackson, T.A. (1997). Long-range atmospheric transport of mercury to ecosystems, and the importance of anthropogenic emissions – a critical review and evaluation of the published evidence. *Environ. Rev.* **5**, 99-120.
- Jonsson, H. (2000). *The Trace of metals*. Dissertation. Linköping University, Department of Water and Environmental Studies.
- Klein D.H. (1972). Some General and Analytical Aspects of Environmental Mercury Contamination. *J. Chem. Educ.* **49**(1), 7.
- Leger, J.-E. (1988). *Une grande entreprise dans la chimie française Kuhlmann 1825-1982*, Nouvelles Editions Debresse, Paris.
- Le Touche, S. (1992). *Etude qualitative et quantitative des sources diffuses de mercure*, Agences de l'Eau et Ministère de l'environnement, Etude inter-agences. 47 p.
- Matignon, C. (1930). *Chimie et Industrie*, **24**, 1032-1034.
- Miquel, G. (2001). *Rapport sur les effets des métaux lourds sur l'environnement et la santé*, Office parlementaire d'évaluation des choix scientifiques et technologiques.
- Mouchel, J.M. Communication personnelle.
- Nriagu, J.O., Pacyna, J.M.(1988). Quantitative assessment of worldwide contamination of air, water and soil by trace metals. *Nature*, **333**, 134-139.

- Pacyna, E.G., Pacyna, J.M., Pirrone, N. (2001). European emissions of atmospheric mercury from anthropogenic sources in 1995. *Atmospheric Environment*, **35**, 2987-96.
- Pacyna, J.M., Pacyna, E.G., Steenhuisen, F., Wilson, S. (2003). Mapping 1995 global anthropogenic emissions of mercury. *Atmospheric Environment*, **37** *supp.1*, S109-117.
- Picot, A., Proust, N. (1998). Le mercure et ses composés. *L'Actualité chimique*. 16-24 (avril 1998).
- Rousseaux P. (1988). Les métaux lourds dans les ordures ménagères : origines, formes chimiques, teneurs. *INSA LYON, ANRED, France-ENVIRONNEMENT (MIN), CCE*. 150 p. cote ADEME LI2760.
- S.A. de Vains (1924). *Chimie et Industrie 1914-1924*, tome II p.989-992.
- Ternisien, J.A. coord. (1974). *La pollution par le mercure et ses dérivés*, Monographies scientifiques sur les polluants chimiques, La Documentation française, Paris. 69 p.
- Thomassin, J.F., Touze, S. (2003). *Le mercure et ses composés. Comportement dans les sols, les eaux et les boues de sédiments*, Rapport final, BRGM/RP-51890-FR.
- Verhille, B. (2000). Les rejets de mercure dans les industries chlorières et métallurgiques. Comment gérer les stocks de mercure liquide dans les prochaines décennies ? in *Le mercure*. Journée technique organisée à Pau le 29 septembre 2000.
- Vignes, J.L. (1997). *Données sur les principaux produits chimiques, métaux et matériaux*, 7ème édition.
- Wängberg, I. et al. (2003). Distribution of TPM in Northern Europe. *Sci. Total Env.*, **304**, 53-59.