



MEDPOL



**Regional Activity Centre
for Sustainable Consumption
and Production**

**Lignes directrices sur les meilleures pratiques
environnementales pour une gestion écologiquement
rationnelle des sites contaminés au mercure**



**Centro Tecnológico Nacional
de Descontaminación
del Mercurio**

Auteurs:

Manuel Ramos, Javier Carrasco, Ana Conde, Engracia Delacasa. Centro Tecnológico Nacional de Descontaminación de Mercurio (CTNDM) et Minas de Almadén (MAYASA).
Marc Pujols, Gracia Ballesteros. ACUAMED.
Antoni Malet, Antonio Caprino. SOLVAY .
Josep Maria Chimenos. Universitat de Barcelona (UB).

Coordination et supervision :

Frederic Gallo. Regional Activity Centre for Sustainable Consumption and Production of the Mediterranean Action Plan (UNEP/MAP)

Avant-propos

Ces lignes directrices ont été commandées par le Programme d'Évaluation et de Contrôle de la Pollution Marine et Côtière dans la région méditerranéenne (MED POL) et le Centre d' Activités Régionales pour la Consommation et la Production Durables (SCP/RAC) du Plan d'Action pour la Méditerranée (PAM/PNUE) au Centre Technologique National espagnol pour la Décontamination du Mercure (CTNDM), qui possède une expérience technologique vaste dans la gestion du mercure et offre un support scientifique et technologique afin d'éliminer les risques liés à la présence de mercure dans les produits, les émissions et les déchets.

Les lignes directrices ont été préparées par Manuel Ramos, Javier Carrasco, Ana Conde et Engracia Delacasa, du CTNDM et de Minas de Almadén (MAYASA) et à partir de collaborations de Marc Pujols et Gracia Ballesteros d'ACUAMED, Antoni Malet et Antonio Caprino de SOLVAY IBÉRICA, et Josep Maria Chimenos de l'Université de Barcelona.

La Direction Générale de la Prévention des Risques (Service des Risques Technologiques, Gestion des Sites et Sols Pollués) du Ministère français de l'Écologie, du Développement Durable et du Logement, l'Institut pour la Protection et la Recherche Environnementale (ISPRA) du ministère italien de l'Environnement et de la Protection du Territoire et de la Mer, et l'Agence des Déchets de Catalogne ont apporté ses commentaires et suggestions.

La coordination et la supervision technique ont été assurées par le SCP/RAC.

TABLE DES MATIÈRES

1.	Introduction	1
2.	Législation internationale.....	3
2.1	Convention de Minamata sur le mercure	3
2.2	Convention pour la protection du milieu marin et du littoral de la Méditerranée (Convention de Barcelone).....	3
2.3	Union Européenne	3
3.	Identification des sites contaminés par le mercure	6
3.1	Phase I : Rapport préliminaire sur la situation	8
3.2	Phase II : Rapport complémentaire.....	8
4.	Identification des impacts environnementaux.....	11
5.	Caractérisation environnementale des sites contaminés au mercure.....	12
5.1	Caractérisation de l'eau de surface et de l'eau souterraine	14
5.2	Sols et sédiments	17
5.3	Caractérisation de l'air et de la nourriture	18
6.	Préparation des échantillons et procédures analytiques	21
7.	Évaluation des risques	25
7.1	Caractérisation des effets toxicologiques.....	26
7.2	Évaluation de l'exposition.....	27
7.3	Caractérisation des risques	28
8.	L'assainissement des sites contaminés par le mercure	29
8.1.	Traitement des effluents contaminés par le mercure	30
8.2	Traitement des déchets solides contaminés par le mercure et des sols.	33
8.3	Les mesures de sécurité. Prévention des risques professionnels lors de travaux de nettoyage	43
8.4	Surveillance de l'environnement nécessaire au cours de travaux d'assainissement	44
8.5	Suivi et contrôle des résultats attendus et des activités mises en œuvre	45
APPENDICES : ÉTUDES DE CAS		1
1.	RECONDITIONNEMENT DES MINES D'ALMADÉN (Ciudad Real, Espagne).	2
2.	DÉCONTAMINATION DU BARRAGE DE FLIX (Tarragone, Espagne).	10
3.	LE DÉMANTÈLEMENT RESPECTUEUX DE L'ENVIRONNEMENT D'UNE USINE CHLORE- ALCALI À CATHODES DE MERCURE	21
4.	STABILISATION DES SOLS CONTAMINÉS AUX MÉTAUX LOURDS AVEC DE L'OXYDE DE MAGNÉSIUM FAIBLEMENT CONCENTRÉ.....	31

1. Introduction

En général, un *site pollué* est un endroit où il y a une accumulation de substances ou de résidus toxiques qui peuvent affecter le sol, les eaux souterraines, les sédiments et même l'air dans le cas du mercure, à des niveaux qui posent un risque pour l'environnement ou la santé humaine et qui peut se trouver au-dessus des limites de sécurité recommandées pour un usage spécifique.

Le mercure métallique est liquide à température ambiante. C'est le seul métal qui a cette propriété et il s'évapore également à température ambiante. Le mercure est l'une des substances toxiques les plus problématiques que l'on puisse trouver sur les sites contaminés : les caractéristiques physiques et chimiques particulières du mercure rendent la gestion des sites contaminés au mercure plus difficile, en particulier quand il s'agit de remettre en état de grands sites industriels et des sites d'extraction de mercure. Grâce à ses propriétés, une fois que le mercure a pénétré dans l'environnement, il y reste et prend différentes formes physiques et chimiques qui atteignent tous les compartiments de l'environnement dans une mesure variable : air, sol, eau, sédiments et même les bâtiments utilisés pour l'activité.

Le mercure inorganique peut être transformé par des bactéries en méthylmercure dans les sédiments et les sols, à un taux qui dépend des caractéristiques physico-chimiques du sol. Le méthylmercure (CH_3Hg^+) est une forme de mercure organique biodisponible hautement toxique et cumulatif tout au long de la chaîne alimentaire. La consommation de poissons et de crustacés empoisonnés par déversement direct de méthylmercure dans les eaux usées d'une usine chimique dans la baie de Minamata (Japon) pendant des décennies a été la cause de l'un des pires épisodes de pollution chimique rapportés au cours du dernier siècle.

Les trois principales formes (spéciation) qui peuvent être trouvées dans l'environnement sont les suivantes:

- Le mercure métallique (Hg^0), à l'état liquide et gazeux en fonction de la température.
- Le mercure non organique (Hg^{2+} , HgO , HgCl_2 , $\text{HgCl}\dots$)¹
- Le mercure organique ($\text{CH}_3\text{-Hg-CH}_3$, $\text{CH}_3\text{-Hg-NH}_2$, $\text{CH}_3\text{-Hg-SH}\dots$)

Historiquement, diverses activités ont mené à la contamination de sites par le mercure, généralement en raison de l'absence de réglementations environnementales, de l'utilisation de technologies polluantes et de pratiques de gestion des résidus insatisfaisantes. Ces activités comprennent notamment : les mines et les carrières de mercure², l'industrie du chlore et de la soude, les centrales électriques au charbon, l'industrie du ciment, la production de fonte, d'acier et de métaux non-ferreux, le secteur des déchets, la production de substances chimiques, d'engrais chimiques, de produits pharmaceutiques et de catalyseurs, les piles et les lampes fluorescentes.

¹ Le mercure peut facilement changer son état chimique dans l'environnement en raison du faible potentiel standard $\text{Hg}^{2+}/\text{Hg}^0$, ce qui provoque des changements radicaux dans sa mobilité et sa toxicité.

² La forme la plus commune de mercure est le cinabre (HgS). Il a été exploité dans la région méditerranéenne, principalement en Espagne et aussi en Algérie, en Slovénie, en Turquie et en Italie.

Actuellement, les plus importantes sources d'émissions de mercure dans la région méditerranéenne sont les centrales électriques au charbon³.

L'assainissement d'un site pollué est une mesure corrective destinée à atténuer ou éliminer la pollution. La première étape pour y parvenir consiste à examiner soigneusement l'origine, l'étendue, le type et la quantité de la contamination existante. Une fois que ces paramètres ont été définis, l'étape suivante consiste à déterminer comment et dans quelle mesure l'environnement et la santé humaine sont ou peuvent être affectés. Enfin, et seulement après avoir étudié les aspects mentionnés ci-dessus, des mesures correctives doivent être proposées et adoptées pour remédier à la dégradation de l'environnement en toute sécurité et limiter ou éliminer le risque de contamination de tout vecteur environnemental et de la santé humaine.

³ « Diagnostic de mercure dans les pays méditerranéens ». CP/RAC, 2010.

2. Législation internationale

2.1 Convention de Minamata sur le mercure ⁴

La Convention de Minamata sur le mercure a pour objectif de réduire et de contrôler une variété de produits, procédés et industries qui émettent, rejettent ou utilisent du mercure.

En ce qui concerne les sites contaminés, la Convention sur le mercure adopte des directives sur la gestion des sites contaminés, mais ne constitue pas une obligation pour l'assainissement des sites contaminés.

Les parties sont appelées à coopérer lors de la formulation de stratégies et l'exécution d'activités à identifier, mesurer, classer en fonction des priorités, gérer, et, le cas échéant, assainir des sites contaminés.

2.2 Convention pour la protection du milieu marin et du littoral de la Méditerranée (Convention de Barcelone)

2.2.1 **Mesures communes**, adoptées dans le 5e Conférence des Parties (1987) de la Convention de Barcelone.

- La concentration maximale de mercure dans les effluents avant dilution dans la mer Méditerranée est de 50 µg/l.
- De nouveaux dispositifs pour les effluents contenant du mercure dans la mer Méditerranée devraient être conçus et construits de manière à empêcher une augmentation de la concentration de mercure dans le biote et les sédiments au-dessus de 50% du niveau de fond dans un rayon de 5 km du point de rejet.

2.2.2 Plan régional pour la réduction des apports de mercure (2012).

Dans le cadre de la mise en œuvre de l'article 15 du Protocole des sources terrestres de pollution, le Plan d'action pour la Méditerranée (MAP) de la Convention de Barcelone a adopté, en 2012, un texte juridiquement contraignant afin de réduire la pollution par le mercure, selon lequel les Parties doivent établir des valeurs limites d'émission (VLE) dans divers secteurs industriels, parmi d'autres mesures.

Un inventaire des sites et sols pollués, y compris les mines de mercure et les installations de chlore-alcali qui utilisent, ou ont utilisé dans le passé, des cellules à mercure, doit être transmis au Secrétariat de la Convention de Barcelone. Les pays doivent également **identifier et prévoir des mesures appropriées pour ces sites**.

2.3 Union Européenne

2.3.1 Eaux de surface et eaux souterraines

⁴ Ouvert pour la signature en 2013

2.3.1.1 Directive 98/83/CE du Conseil du 3 novembre 1998 sur la qualité des eaux destinées à la consommation humaine. Définit une limite pour le mercure de 1 microgramme par litre.

2.3.1.2 Directive 2006/118/CE du 12 décembre 2006 sur la protection des eaux souterraines contre la pollution et la détérioration.

- Indique des critères d'évaluation pour le bon état chimique des eaux souterraines.
- Définit les valeurs seuil des paramètres d'analyse.
- Le mercure est inclus dans la liste minimale des polluants ou groupes de polluants et dans les indicateurs de pollution que les États membres devraient élaborer.

2.3.2 Sol

2.3.2.1 Directive 86/278/CEE du Conseil 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.

2.3.2.2 Directive 91/156/CEE du Conseil du 18 Mars 1991, qui fixe l'obligation d'établir des inventaires des sites contaminés.**2.3.2.3 La stratégie thématique pour la protection des sols, Communication COM[2006]231-final**, comprend des concepts tels que :

- la mise en place d'un cadre juridique pour protéger et utiliser durablement les sols.
- l'intégration des politiques de protection.
- l'identification des zones à risque.
- l'inventaire des terrains et des installations contaminées.
- la restauration des sols dégradés.

2.3.2.4 La mise en œuvre de la stratégie et des activités en cours depuis 2006 ont été présentées dans le document **COM(2012)46 final**.

2.3.2.5 Directive 2010/75/UE relative aux émissions industrielles (IPPC). Les activités industrielles qui traitent des substances dangereuses devront établir dans un rapport de base l'état des sols et des eaux souterraines avant le début des activités et après la cessation des activités.

2.3.2.6 Directive 99/31 sur l'enfouissement des déchets. L'opérateur est tenu responsable de l'entretien, la surveillance et le contrôle durant la phase de gestion après désaffectation autant que nécessaire pour l'autorité compétente, compte tenu de la période durant laquelle la décharge présenterait des risques. Dans certains pays, la période n'est pas inférieure à 30 ans.

2.3.3 Média

2.3.3.1 **Règlement CE no.166/2006**, concernant la création d'un registre européen des rejets et transferts de polluants (E-PRTR), qui rend obligatoire la communication d'informations sur les émissions dans l'air, l'eau et le sol au-dessus des limites données.

2.3.4 Santé et sécurité au travail

2.3.4.1 **Directive 2009/161/UE** de la Commission établissant une liste de valeurs limites indicatives d'exposition professionnelle.

2.3.5 Transport de déchets dangereux

Accord Européen relatif au transport international des marchandises dangereuses par la route (**ADR**).

Réglementation EC 1013/2006 sur le transfert de déchets, déterminant les procédures pour contrôler le transfert de déchets afin d'améliorer la protection environnementale.

Directive 2008/98 sur les déchets (Directive-Cadre), qui comprend les conditions pour le transport de déchets, y compris les normes minimales pour les transporteurs.

3. Identification des sites contaminés par le mercure

La première étape consiste à réaliser un recensement des sites industriels actuels et anciens qui ont accueilli des activités industrielles susceptibles d'avoir utilisé - intentionnellement ou non - du mercure dans le processus ou qui pourraient en avoir émis ou rejeté dans l'environnement (voir la liste des activités dans l'introduction). Des sites dont les analyses et les diagnostics ont révélé la présence d'anomalies de mercure significatives dans le sol, l'air, l'eau, les sédiments, peuvent être ajoutés à cette liste. Pour détecter ces anomalies, il faut comparer les résultats obtenus sur le site avec ceux d'origine géologique naturelle ou anthropique.

La réalisation d'études sur le site afin de caractériser la pollution dans son ampleur et sa portée est une phase critique pour définir les actions visant à entreprendre des activités de nettoyage plus tard.

Pour caractériser la pollution, il faut déterminer :

- les formes de mercure présentes (mercure métallique, méthylmercure ...);
- la quantité de mercure ;
- quels sont les compartiments de l'environnement touchés ;
- l'étendue de la zone contaminée;
- le comportement du mercure dans les compartiments de l'environnement;
- les conséquences de la pollution, à la fois sur et hors site.

Plusieurs outils peuvent être mis en œuvre sur le site :

- Les études historiques, la littérature et la mémoire collective des travailleurs permettent de reconstituer les pratiques industrielles et environnementales sur le site afin de cibler les zones potentiellement polluées et le type de polluants potentiellement présents.
- Les études hydrogéologiques révéleront les caractéristiques du sol (granulométrie, la composition du sol et de la roche, zones de fragmentation...) et les réseaux hydrologiques souterrains (sens d'écoulement de l'eau, connexion entre les nappes phréatiques, profondeur, variation des niveaux de la nappe phréatique...). Ceci permet d'identifier le transfert potentiel et l'éventuelle étendue de la pollution.

La collecte d'informations aura également pour but d'identifier les éléments à protéger sur le site et si la pollution est évacuée du site : population locale, utilisations de l'environnement (vergers, pêche, la consommation d'eau, aires de baignade, zones piétonnes...), exposition aux milieux et protection des ressources naturelles.

Le programme de recherches menées sur le site définit les compartiments de l'environnement et des échantillons d'étude à prélever en vue de développer à terme l'agencement conceptuel du site. Ce dernier permet de cartographier les relations entre les sources de pollution, les différents supports de transfert et les éléments à protéger.

Les compartiments de l'environnement à étudier sont l'eau (superficielle, souterraine), le biote (poissons, plantes, ..), le sol, les gaz du sol, les sédiments et l'air.

L'échantillonnage et les analyses doivent être effectués selon les normes et protocoles. Dans le cas de la pollution par le mercure, il convient d'associer chaque échantillonnage à une série d'observations et de mesures de paramètres sur le terrain pour être en mesure d'attribuer des indices de polarisation aux résultats. Les observations ou paramètres pris en compte peuvent être :

- Dans l'air: la température et la pression interne, la température et la pression de l'air extérieur.
- Dans le sol: l'environnement dans la zone d'échantillonnage (sous la dalle, sol nu, sol herbeux, sol avec des arbres à proximité...), le type de sol (naturel, remblais, lithologie, homogénéité / hétérogénéité, granulométrie, humidité, etc.) la température du sol, la température de l'air ambiant, le pH, l'Eh, l'oxygène dissous, le carbone organique total (TOC), le fer, les sulfates, les principaux éléments et / ou traces caractérisant le fond géochimique, les solvants chlorés (COVH, composés chlorés aromatiques monocycliques, hydrocarbures totaux, etc.), les types de bactéries présentes dans le sol (anaérobie, aérobie...)
- Dans le gaz souterrain: la température et la pression du sol, la température et la pression de l'air extérieur.
- Dans l'eau: le pH, l'Eh, l'oxygène dissous, les accepteurs d'électrons (nitrates, sulfates nitrites, fer et manganèse), la teneur en chlorures, COD.
- Dans les sédiments: le pH, l'Eh, les sulfures / sulfates, le carbone organique total (COT), la granulométrie.

S'il y a des gouttelettes de mercure dans le sol ou des sédiments, les résultats peuvent être faussés selon si la gouttelette est prise ou non dans l'échantillon, surtout si le poids de l'échantillon est très réduit. Dans ce cas, la taille des échantillons doit être prise en compte pour réduire ce risque. Une bonne mesure de sécurité pour valider les résultats consiste à inclure également l'échantillonnage et les mesures du gaz souterrain.

Lors de l'analyse du mercure dans l'échantillon, il est nécessaire d'effectuer la spéciation du mercure, qui permettra d'obtenir une évaluation précise de la toxicité, de la labilité et des risques associés. La spéciation permettra de distinguer les différentes formes de mercure présentes : mercure total, mercure élémentaire dissous, mercure réactif dissous, mercure gazeux Hg^0 , mercure en particules et colloïdal.

Compte tenu du fait que le mercure métallique est la forme la plus présente (99 %) dans l'air et le gaz souterrain, la spéciation dans les échantillons doit être réalisée de préférence dans l'eau - eau souterraine et superficielle -, le sol et les sédiments.

L'échantillonnage est décrit plus en détail dans le chapitre 5

3.1 Phase I : Rapport préliminaire sur la situation

Le rapport préliminaire doit contenir un modèle théorique du site contaminé par le mercure qui s'appuie sur l'ensemble des informations déjà connues. Les données sur les aspects suivants seront recueillies au cours de cette étape :

- ✓ L'emplacement, la superficie et les détails de la région naturelle du site.
- ✓ Les données historiques sur le site et la région environnante (climatologie, etc.)
- ✓ Les utilisations passées, actuelles et futures du site.
- ✓ Les données analytiques provenant d'études antérieures.
- ✓ Une étude du site et de ses environs.

Un outil important qui permet d'identifier, de quantifier et de caractériser la contamination est une liste des activités et des processus qui ont eu lieu sur le site associé à l'utilisation du mercure et du volume estimatif des déchets contenant du mercure.

Une fois que ces facteurs ont été identifiés, la phase II doit être effectuée. Cette étape implique la rédaction d'un rapport complémentaire plus détaillé afin d'évaluer le degré de contamination par le mercure.

3.2 Phase II : Rapport complémentaire

Ce rapport contiendra les informations nécessaires pour tirer des conclusions et déterminer **si oui ou non** une analyse plus approfondie est nécessaire.

Il est conseillé d'effectuer une inspection préliminaire du site pour répondre à trois objectifs spécifiques : **a) décrire le site, b) examiner le type de contamination produite** par le mercure et **c) définir les mécanismes de mobilité du mercure et les points d'exposition**. Si des études détaillées sur le site sont nécessaires, l'étape de caractérisation environnementale sera réalisée (chapitre 5).

Les trois objectifs spécifiques sont abordés plus en détail ci-dessous.

3.2.1 Description du site

Elle devrait inclure des généralités sur l'emplacement du site, la climatologie, l'hydrologie, l'hydrogéologie, la démographie de la région (taille et distance de la population la plus proche), et le potentiel d'affectation de l'environnement.

Le rapport doit comporter au moins les informations suivantes :

- **Localisation.** Une description complète de l'emplacement du site et de ses accès. Les informations géographiques sur le site. Le mouvement potentiel des matières qui y sont déposées, les processus de production effectués, la source des déchets, les quantités des déchets, et le dumping ou autres moyens des rejet des déchets d'emballages, etc.
- **Forme et structure de toutes les installations.** Les caractéristiques géométriques, le système et la séquence de construction, une estimation du volume de la matière, les limites du site et les usages de la zone immédiatement adjacente.
- **Climatologie.** Une description complète du climat en utilisant toutes les données disponibles, la température moyenne saisonnière, les précipitations annuelles et sa répartition, les précipitations maximales, la direction des vents dominants et des vents saisonniers.
- **Géologie de la région.** Pour découvrir les formations géologiques et les roches trouvées sur le site, ainsi que leurs caractéristiques.
- **Édaphologie et utilisation des terres.** Une description complète des types de sol sur le site, ainsi que les caractéristiques du sol et les utilisations du sol : industrie, agriculture, élevage, foresterie, types de cultures, etc.
- **Réseau de drainage de surface.** Une description de l'écoulement fluvial tout au long de l'année, cours d'eau permanents ou saisonniers.
- **Aspects socio-économiques.** La démographie et l'économie de la région.

3.2.2 Type de contamination.

À moins que des analyses chimiques aient été réalisées, il est difficile de déterminer avec précision les contaminants présents sur un site. Toutefois, lors d'une visite sur le site, il est possible de définir avec suffisamment de clarté le type de contamination par le mercure qui a eu lieu. Pour y parvenir, il est essentiel de se renseigner sur les activités et les opérations effectuées dans la zone d'intérêt, grâce à des entretiens avec les autorités locales et avec la population de la zone environnante. Les renseignements recueillis de cette façon doivent toujours être résumés et filtrés, en particulier si l'activité polluante a été arrêtée il y a longtemps.

Le site doit être défini de façon aussi détaillée que possible par rapport à la caractéristique géométrique et physique de la structure ou des structures qui pourraient potentiellement produire la contamination.

3.2.3 Identifier les mécanismes de la mobilité du mercure et des points d'exposition

Une description de l'emplacement et du type de contamination va nous permettre de prévoir les mécanismes de mobilité du mercure et les compartiments de l'environnement qui sont touchés, le cas échéant. La bonne sélection de points d'exposition est extrêmement importante, car l'échantillonnage environnemental doit être total.

Lors de la première visite du site, le spécialiste en charge de l'étude devrait également définir les zones dans lesquelles il n'y a aucune preuve de contamination. Ces zones seront utilisées pour prélever des échantillons de référence qui serviront à ***établir le niveau naturel ou de fond de mercure dans la zone d'étude.***

Si les informations sur les points d'exposition acquises via cette première visite mènent à la conclusion qu'il pourrait y avoir un risque d'exposition pour les personnes ou les animaux, **une décision de précaution préliminaire peut être prise pour limiter l'accès et l'utilisation de la zone potentiellement contaminée.** L'autorité locale compétente doit être informée de cette décision.

La pertinence de la mesure peut être examinée plus tard, lorsque les résultats des analyses sont disponibles.

4. Identification des impacts environnementaux

Les critères de protection et de la sécurité environnementale nationale doivent être utilisés comme référence pour identifier les impacts environnementaux sur le site contaminé.

Si aucune loi spécifique n'existe, le principe de prudence doit être pris en compte dans l'étude du site contaminé par le mercure. Dans ce cas, les données publiées, les recommandations et les directives internationales applicables doivent être utilisées comme référence. Les conclusions obtenues de cette manière, et la décision de l'/des autorité(s) compétente(s) permettront aux futures actions d'être évaluées.

Comme le mercure est mobile, les impacts environnementaux doivent être évalués dans les différents compartiments de l'environnement afin de déterminer les risques suivants.

Risques hydrologiques :

- Altérations de drainage de surface naturelle et contamination des lits fluviaux due aux eaux de ruissellement et aux lixiviats du site contaminé.
- Changements dans les cours d'eau adjacents au site en raison de l'accumulation de matériaux dans les lits, qui peut gêner l'écoulement naturel.

Risques atmosphériques :

- Remise en suspension ou réémission de particules de poussière à partir du site contaminé par le mercure, qui sont amenées par les vents.
- Regazéification et libération de mercure présent dans les matériaux empilés ou contaminés, en raison de variations saisonnières de la température.

Changements dans les sols :

- Occupation par l'accumulation de matériaux.
- Contamination des sols à proximité par la dispersion des matériaux à partir du site contaminé, le dépôt de poussières ou le ruissellement des eaux de pluie.

Impact sur la faune et la flore :

- Contamination des espèces végétales de la zone et déplacement de la faune des habitats adjacents.

Morphologie et paysage :

- Impact visuel sur les principaux bassins dans le paysage naturel en raison de l'effet d'accumulation du matériel, le manque de végétation ou les changements de couleur.

5. Caractérisation environnementale des sites contaminés au mercure

La sélection des compartiments environnementaux à échantillonner dépendra des caractéristiques de l'emplacement ou du site contaminé. Chaque site est différent ; ainsi, les critères qui s'appliquent à l'un peuvent ne pas s'appliquer à l'autre. A certains endroits, les sédiments et les eaux de surface doivent être échantillonnés; dans d'autres, l'échantillonnage du sol peut être insuffisant. Toutefois, d'autres émissions doivent être mesurées et la terre, l'eau de surface et l'eau souterraine doivent être échantillonnées.

L'échantillonnage et les analyses sont des éléments essentiels dans l'évaluation de sites contaminés au mercure: ils détermineront l'étendue de la contamination du sol, les dommages encourus par l'environnement, ainsi que les frontières précises des zones contaminées.

Quand la contamination au mercure est détectée sur un site, elle doit être recherchée dans la zone avoisinante. L'échantillonnage doit être effectué à « l'intérieur » et à « l'extérieur » du site, pour évaluer la possibilité que la contamination affecte les zones adjacentes.

Dans tous les cas, il est essentiel d'obtenir un échantillon de référence pour déterminer les niveaux de fond du mercure. Si le site se trouve dans une zone minière, il est nécessaire de prendre toutes les précautions nécessaires en déterminant **le niveau de référence**. Les dépôts minéraux peuvent aller au-delà des limites de la mine en raison du prolongement de la formation géologique qui contient les dépôts. Ainsi, les résultats d'un contenu à haute teneur en métal peuvent être obtenus et ne sont pas strictement attribués à l'activité minière. Dans ces cas-là, une attention particulière doit être accordée aux sols et aux aquifères.

Echantillonnage

Les tâches d'échantillonnage, d'analyse et de surveillance doivent être effectuées par des professionnels qualifiés, conformément à un plan bien réfléchi, utilisant des méthodes largement acceptées. Ces mêmes méthodes doivent être utilisées tout au long du programme.

Il est important de signaler l'importance de l'échantillonnage pour un projet de décontamination. Les erreurs d'échantillonnage ou les divergences par rapport aux procédures opératoires standard peuvent générer des données néfastes pour le programme. Pour cette raison-là, les échantillons doivent être représentatifs et doivent se conformer aux niveaux convoités de crédibilité. Les échantillons doivent être préservés et conservés le moins longtemps possible après leur collecte. Le temps qui s'écoule entre la prise des échantillons et leur préparation pour l'analyse doit être réduit au minimum. Il est également recommandé de maintenir les échantillons réfrigérés jusqu'à ce qu'ils parviennent au Laboratoire.

En outre, des règles strictes de contrôle et d'assurance de qualité doivent s'appliquer.

L'échantillonnage peut être sélectif, systématique et arbitraire, comprenant toutes les matrices (sol, sédiment, eau).

- **Echantillonnage sélectif**
Les points de collecte des échantillons sont déterminés par l'expérience de l'échantillonneur et comprennent, en général, des facteurs, tels que la visibilité de la zone d'un déversement chimique, les changements dans la couleur du sol, les zones ayant connu au préalable une perturbation physique ou les zones sans végétation ou avec une végétation morte. Dans les études environnementales, l'échantillonnage sélectif constitue souvent la base d'une investigation exploratoire.
- **Echantillonnage systématique**
Il s'agit d'une méthode utile sur les sites ayant des déversements chimiques ou un dépôt aérien de polluants. Cette méthode est utile pour documenter d'éventuels gradients de concentration et est souvent utilisée dans le cadre de programmes de contrôle. Les points d'échantillonnage peuvent former des modèles différents dans le sol: zigzag, diagonal, quadrillage, lignes sinueuses, etc. Les sous-échantillons doivent également être pris à chaque vertex où la direction du modèle change.
- **Echantillonnage arbitraire**
Cette méthode permet la sélection de toute combinaison possible d'unités d'échantillons. Le nombre des éventuelles combinaisons n'est limité que par la taille de l'échantillon.

Analyses

Afin d'obtenir des résultats significatifs et acceptables, le laboratoire analytique doit avoir l'infrastructure requise et l'expérience avérée avec la matrice et le type de mercure à analyser. L'un des excellents moyens pour vérifier la validité des résultats consiste en la participation à un programme de comparaison inter-laboratoire.

En outre, les procédures, telles que les critères d'acceptation et d'homogénéisation pour le traitement et la préparation des échantillons au laboratoire, doivent être déterminées. Le chapitre 6 porte sur les considérations analytiques et la préparation d'échantillons. Pour toute autre considération concernant le traitement préalable des échantillons, veuillez consulter la norme NEN-EN-16179: 2012 "**La boue, les déchets biologiques traités et le sol: Directive pour le traitement préalable d'échantillons**".

Les méthodes pour analyser les différentes matrices peuvent évaluer le contenu total de mercure ou la spéciation du mercure. Certaines ont été définies par l'Organisation Internationale de Normalisation (ISO) et par le Comité Européen de Normalisation (CEN). D'autres méthodes nationales ont été mises en place, telles que celles en vigueur aux Etats-Unis (EPA) ou au Japon.

Les critères suivants doivent être remplis pour obtenir des résultats de qualité supérieure:

- a) Spécification de la technique analytique.
- b) Présentation de rapports, selon la procédure de qualité établie.
- c) Maintenance de l'équipement analytique.
- d) Validation de toutes les méthodes utilisées (y compris les méthodes mêmes du laboratoire).

e) Formation du personnel du laboratoire.

En outre, les procédures, telles que les critères d'acceptation et d'homogénéisation pour le traitement et la préparation des échantillons au laboratoire, doivent être déterminées.

5.1 Caractérisation de l'eau de surface et de l'eau souterraine

L'analyse des échantillons d'eau est effectuée, en général, au laboratoire, plutôt que sur le terrain. Toutefois, certains essais sur le terrain sont possibles. Il est recommandé d'utiliser des bouteilles de Teflon lavées à l'acide HCl afin de prévenir la contamination croisée. Il est également nécessaire de s'assurer que l'acide utilisé ne contient pas de mercure, vu que les acides peuvent constituer une source de contaminants variés, y compris Hg.

La spéciation dans l'eau est un sujet important pour comprendre la réaction du mercure dans l'environnement et pour assurer le traitement de l'eau contaminée au mercure. Plusieurs formes de Hg issues de plusieurs moyens de traitement de l'échantillon d'eau ont été déterminées (p. ex. la filtration de l'échantillon et le traitement au BrCl génèrent des informations sur $Hg_D = Hg^0 + Hg_R + Hg_C$; toutefois, la digestion de l'acide suivie par l'analyse génère des informations sur $Hg_T = Hg_P + Hg_D$):

- Hg_T = total
- Hg_P = particule
- Hg_D = Hg dissous
- Hg_R = réactif
- Hg^0 = gazeux
- Hg_C = colloïdal / résiduel

L'analyse des échantillons d'eau à la recherche de méthyl-mercure peut être réalisée par le biais de traceurs isotopiques et l'analyse GC-ICP-MS.

5.1.1 Eau de surface

Le mercure dans l'eau de surface sur le site contaminé et dans la zone avoisinante doit être étudié, vu que l'eau peut agir comme un itinéraire pour la dissémination de la contamination par lixiviation à partir du site.

Pour déterminer l'impact du site contaminé sur l'eau de surface, une analyse sera effectuée en amont de l'éventuelle source ponctuelle de mercure et, en aval, de tous les éventuels points d'exposition. Cette analyse doit se concentrer sur des points au niveau desquels l'eau est utilisée pour la consommation humaine, les loisirs, le nettoyage de vêtements, etc.

Les échantillons non filtrés sont en général utilisés pour analyser l'eau de surface. En outre, l'échantillonnage du mercure doit être effectué durant **toutes les saisons**, soit en temps de pluie et de sécheresse comme en temps de chaleur et de froid.

Quand une masse d'eau de surface est analysée, des informations portant **sur les sédiments** doivent être collectées. A cette fin, des échantillons simples et de surface (0-5 cm) doivent être pris à des emplacements en amont ou en aval de la source ponctuelle de pollution.

Dans des régions où la contamination est trouvée dans l'eau, il est important de savoir si la faune aquatique est pêchée pour servir de nourriture, afin d'évaluer la possibilité d'envisager des restrictions de pêche.

Une fois que le réseau de drainage a été défini dans le rapport supplémentaire, une campagne d'échantillonnage peut être conçue pour les liquides et les solides (sédiments). L'objectif consiste à évaluer ce qui suit:

- 1- La qualité de l'eau dans la zone autour du site;
- 2- La qualité des sédiments dans les lits des cours d'eau dans la région;
- 3- Si les sédiments sont affectés par le matériel contaminé et par le contaminant lui-même transporté par l'eau.

Les tâches suivantes doivent être effectuées pour concevoir la campagne d'échantillonnage:

- Inventaire des points d'eau de surface.
- Enquêtes de terrain de tous les types de points d'eau.
- Sélection des points et de la période (des périodes) d'échantillonnage les plus appropriés pour effectuer l'échantillonnage, en fonction du climat.
- Détermination des niveaux de fond de mercure dans la région. Les points d'échantillonnage doivent être sélectionnés en amont de la zone étudiée pour évaluer les niveaux de mercure avant que l'eau ne parvienne à la région polluée.

Les niveaux de mercure dans l'eau de surface qui sont au-delà des limites établies pour l'eau destinée à la consommation humaine (1 µg/l) doivent être, en général, suffisants pour mériter une analyse approfondie de la source. De tels niveaux représentent une preuve de contamination ou peuvent être causées par l'enrichissement naturel.

5.1.2 Eau souterraine

Les nappes aquifères sont l'un des moyens les plus vulnérables à la contamination sur les sites dangereux. Ainsi, elles doivent être contrôlées, non seulement dans les puits créés par l'homme, mais également à travers les échantillons collectés de sources d'eau et d'autres sources naturelles d'eau souterraine.

Des études hydrogéologiques doivent être effectuées dans le domaine d'étude et devront inclure certaines des activités suivantes:

- a) La conception d'un plan préliminaire pour les conditions hydrogéologiques dans la région, y compris la création d'un inventaire des points d'eau (bassins et sources dans la région).

- b) Enquêtes de terrain de tous les points d'eau. Les données suivantes doivent être collectées : caractéristiques de construction, capacité d'extraction, niveau piézométrique et caractéristiques physico-chimiques de l'eau.
- c) Sélection des points d'échantillonnage et la période/les périodes qui sont les plus appropriées pour effectuer l'échantillonnage, en fonction du climat.

Au vu de l'ampleur et de la complexité de la situation, il serait nécessaire de collecter les informations supplémentaires à travers les activités suivantes:

- d) Forage d'essai autour du site à travers les structures et les formations d'intérêt hydrogéologique ou hydrochimique. Cela révélera les changements dans le niveau piézométrique et permettra la détection de gradients verticaux.
- e) Tests de caractérisation hydraulique dans des régions qui n'ont pas fait l'objet de forage d'essai, pour déterminer la perméabilité des principales structures dans la région à travers les différents rochers.
- f) Echantillonnage hydrochimique au niveau des ouvertures des forages d'essai par obturation pour révéler les caractéristiques chimiques du flux souterrain à des profondeurs différentes de l'eau en amont et en aval de la source ponctuelle de pollution.

En raison de la variabilité naturelle au niveau des nappes aquifères, ces dernières ***doivent être analysées au moins trois fois par an***, en fonction du climat local.

Les paramètres suivants doivent être mesurés dans l'eau:

- Paramètres mesurés in situ:
 - Température
 - Conductivité (salinité)
 - pH (acidité)
 - Oxygène dissous
 - Eh (potentiel redox)
- Concentrations de métaux:
 - Mercure
 - Arsenic
 - Baryum
 - Chrome
 - Fer
 - Nickel

Outre ces déterminants analytiques, d'autres tests peuvent être effectués selon le type du processus de production ayant généré le dépôt de mercure et la composition attendue de la source ponctuelle de pollution.

De même, d'autres mesures peuvent être appliquées pour déterminer la présence d'anions, comme les sulfates, les nitrates, les nitrites, les carbonates et l'ammonium.

Les niveaux de mercure dans les aquifères ne peuvent être comparés qu'aux valeurs de référence (par exemple, celles de US-EPA) quand les *échantillons analysés n'ont pas été filtrés*. L'analyse devra comprendre aussi des échantillons des robinets domestiques, vu que la concentration des contaminants dans les robinets peut être différente des valeurs trouvées dans un puits ou une source.

Dans tous les cas, les niveaux de mercure au-dessus des niveaux de référence pour la consommation humaine (1 µg/l) doivent être analysés pour en déterminer la source.

5.2 Sols et sédiments

Avant la conception de la campagne d'échantillonnage du sol, un sondage de terrain doit être effectué pour prendre en considération différents facteurs, dont:

- Géomorphologie du site.
- Caractéristiques topographiques et géologiques, utilisations du terrain, identification des escarpements, des pentes, des flancs escarpés, de l'instabilité, etc.
- Accessibilité au site et aux zones d'échantillonnage.
- Identification des zones de sol naturel et des zones formées par le remblayage en raison du mouvement des matériaux déposés. Ce point est d'un intérêt particulier dans l'échantillonnage des zones urbaines, où il est important de déterminer si le sol a été enlevé ou modifié par les travaux de développement urbain.
- Utilisation de sites historiques (processus industriel, réservoirs, canalisations, entreposage de déchets, zones de décharge, etc.)

Sur la base des informations et des données issues du rapport supplémentaire, les lignes directrices seront établies pour une campagne d'échantillonnage. La contamination est essentiellement disséminée par le vent, à travers la re-suspension et la sédimentation de matériaux fins (la distribution, en général, est marquée par les directions des principaux vents dans la région), et par l'eau de surface.

Compte tenu de la distribution des vents et de l'eau de surface qui coule à travers le site, une grille d'échantillonnage en forme de losange doit être mise en place, les côtés mesurant 50 par 50 mètres. La grille devrait être symétrique quant à la direction des vents, considérant, a priori, que ces vents auront une concentration maximale de particules suspendues dans le gradient de contamination. Outre la grille susmentionnée, une série de points régulièrement espacés doit être échantillonnée selon un modèle concentrique tout autour de la limite du site contaminé afin de comparer et d'évaluer l'impact des vents non-prévalents sur le mouvement des particules solides.

L'échantillonnage du sol de surface sera effectué en éliminant une fine couche de terre pour en prendre ensuite un échantillon à l'aide d'une spatule propre. L'échantillon du sol en profondeur sera pris au même point que l'échantillon du sol de surface, utilisant l'équipement approprié d'échantillonnage (tarière).

Particulièrement pour le sol/les sédiments, le cylindre de l'échantillonneur doit être utilisé, vu qu'il permet de prendre un échantillon inaltéré qui montre le profil et la profondeur de la contamination.

Les ouvertures du forage d'essai hydrogéologique peuvent être utilisées pour l'échantillonnage, idéalement la récupération continue de la carotte.

Chaque échantillon pèse environ un kilogramme, pour assurer la représentativité de l'échantillon, dont une portion homogénéisée d'environ 100 ml sera prise ultérieurement au laboratoire pour être analysée. Le reste de l'échantillon sera gardé référencé et emmagasiné pour effectuer des tests supplémentaires, si nécessaire. Pour l'échantillon de sédiments, le poids peut être inférieur selon les analyses à effectuer.

Dans le cas d'activités minières, les échantillons du sol doivent être pris à trois niveaux: à une surface simple (0-5 cm), à une profondeur de 0.5 m et à partir d'échantillons de rochers obtenus dans les ouvertures du forage d'essai, le cas échéant. L'objectif de l'échantillonnage aux deux premiers niveaux consiste à découvrir l'éventuelle variance entre les sols de surface et les sols en profondeur en raison de l'enrichissement au mercure causé par la migration à partir du sol et la concentration dans la surface de contact avec le substrat rocheux. L'échantillonnage du réseau en profondeur peut être effectué au niveau de la moitié des points pour ensuite les alterner.

5.3 Caractérisation de l'air et de la nourriture

5.3.1 Air

Les niveaux de mercure dans l'air ambiant devront être envisagés en raison de la haute dissémination et de l'évaporation facile de ce métal. Comme il a été susmentionné, les points d'échantillonnage doivent prendre en considération les activités industrielles à l'intérieur et à l'extérieur du site, ainsi que les conditions météorologiques.

Il peut y avoir de nombreuses sources de mercure dans l'air ambiant. Toutefois, les hauts niveaux montrent naturellement que la région contient du mercure. La mesure de la concentration de mercure dans l'air représente un moyen rapide pour confirmer la présence du métal. Cela est dû au fait que les contaminants sont communément disséminés dans l'air, mais n'y demeurent pas. En conséquence, les niveaux diminuent une fois la source de contamination est éliminée ou réduite.

Dans ses *Lignes Directrices sur la Qualité de l'Air pour l'Europe*, l'Organisation Mondiale de la Santé (OMS) a mis en place une valeur guide de 1000 nanogrammes/m³ (1 microgramme/m³) comme une moyenne annuelle pour le mercure dans l'air ambiant.

L'Agence américaine pour la Protection de l'Environnement (EPA) a sélectionné une concentration de référence du mercure de 300 ng/m³ pour l'exposition dans les zones résidentielles.

La Directive Européenne 2009/161/EU prévoit une exposition professionnelle maximale (8 heures par jour) à 20,000 ng/m³.

La modélisation peut être effectuée pour identifier les sources ponctuelles de pollution les plus probables (les échantillons de l'air ambiant doivent être toujours pris). Les échantillons d'air peuvent être collectés durant des périodes de 24 heures selon un calendrier qui prend en considération les conditions météorologiques tout au long de l'année.

Un registre détaillé doit être tenu pour les conditions météorologiques et toutes les activités qui ont été menées dans la région au moment de chaque échantillonnage.

5.3.2 Nourriture

Le contenu du mercure doit être déterminé dans les échantillons de plantes et d'animaux de la nourriture produite dans la région et d'autre nourriture fréquemment consommée par la population. La nourriture générée par la pêche et la chasse doit être incluse, ainsi que celle issue de sources agricoles.

Quand les sédiments sont contaminés, l'échantillonnage doit comprendre les espèces qui constituent des mangeurs de fond dans les fleuves, les lacs et les cours d'eau. Il n'est pas aussi important d'y inclure les poissons qui vivent dans la colonne d'eau.

Selon le principe de précaution, les niveaux d'ingestion conformément aux recommandations de l'Organisation Mondiale de la Santé (OMS) ne doivent pas être dépassés. En 2008, l'OMS a publié un document de référence http://www.who.int/ipcs/assessment/public_health/mercury/en/ pour fournir les informations nécessaires quant à l'éventuel impact de l'exposition au mercure et contribuer, autant que possible, à identifier les populations à risque.

Dans le document de référence, l'OMS a indiqué que deux groupes étaient particulièrement vulnérables aux effets du mercure. Les fœtus sont particulièrement sensibles aux effets du mercure. L'exposition intra-utérine au méthyl-mercure en raison de la consommation de poissons (particulièrement le thon, l'espadon, le requin, etc.) ou de fruits de mer peut endommager le système nerveux et cérébral de l'embryon. La principale conséquence du méthyl-mercure consiste en d'éventuels troubles du développement neurologique. En conséquence, l'exposition à cette substance durant le stade fœtal pourrait affecter la capacité cognitive, la mémoire, la concentration, le langage, la motricité et les compétences spatiales et visuelles de l'enfant. Ainsi, il est nécessaire d'accorder une attention particulière aux femmes enceintes, aux femmes allaitantes et aux femmes en âge de procréer.

Le second groupe concerne les personnes qui sont systématiquement exposées (exposition chronique) à des niveaux élevés de mercure. Ce groupe comprend les personnes pour lesquelles le poisson constitue un aliment de base (pêche de subsistance) ou celles qui y sont exposées de par leur travail.

Si les habitudes alimentaires de la population signifient que son taux d'ingestion de mercure avoisine les limites, il est recommandé de limiter l'accès aux aliments touchés, voire de réglementer l'utilisation de la terre et/ou des types de récoltes à faire pousser dans la région touchée, afin de préserver la santé de la population environnante.

6. Préparation des échantillons et procédures analytiques

Une méthodologie bien contrastée est décrite dans la section suivante, compte tenu du fait que d'autres techniques différentes peuvent être utilisées au cas par cas, en fonction de l'expertise de ses analystes et des moyens techniques disponibles.

A. PREPARATION DES ECHANTILLONS

a) Sols saturés en eau et en sédiments

Deux procédures alternatives sont décrites, le séchage de l'échantillon à température ambiante et la lyophilisation.

a.1 Séchage à température ambiante contrôlée (max. 20-22 ° C)

- 1- Si l'échantillon est saturé avec l'eau, il doit être filtré pour séparer la phase liquide. Si l'échantillon original est suffisamment sec, entamer directement la phase d'homogénéisation (point 3). Dans tous les cas, le contenu d'humidité d'un sous-échantillon est à déterminer en parallèle dans un four ou une thermobalance (voir note de bas de page⁶).
- 2- La partie solide est déposée sur un papier absorbant à température ambiante contrôlée (n'allant pas au delà de 20-22 ° C) et est pesée d'une manière périodique jusqu'à ce que le poids devienne constant.
- 3- Homogénéiser l'échantillon.
- 4- S'il n'y pas d'informations préalables sur la concentration approximative de mercure, il serait possible de mener une analyse ESCHKA⁵ pour assurer l'orientation nécessaire quant à la technique la plus appropriée pour déterminer le contenu de mercure dans l'échantillon.
- 5- Mener l'analyse en fonction de la concentration prévue, au vu de l'orientation accordée ultérieurement au point B. A cette fin, à l'exception du cas où la technique de pyrolyse est utilisée, il sera nécessaire d'opter pour une dissolution préalable de l'échantillon. La procédure la plus commune est l'attaque à l'eau régale, mais il existe d'autres méthodes alternatives en fonction des caractéristiques de l'échantillon.
 - ISO 11466.3 (eau régale)
 - EPA 3050B (HNO₃-H₂O₂-HCl).
 - DIGESTION ACIDE ASSISTEE PAR MICRO-ONDES EPA 3015, 3051, SW 846

⁵ The method ESCHKA is based on the mercury amalgamation process on a gold plate. The soil sample is introduced in a porcelain crucible and covered first with a layer of iron powder and later with a layer of zinc oxide. Then, the porcelain crucible is covered with a gold plate. After that, the crucible is subjected to a calcination process and it leads to the formation of gaseous mercury which is fixed to the gold plate. The difference on the weight of the gold plate let us to determine the mercury contained in the soil sample. The measured range of mercury can be from around 0.2% to more than 30%.

- 6- Donner les résultats relatifs à la matière sèche, avec la formule de correction de l'humidité (voir note⁶)

a.2 Lyophilisation

La Lyophilisation (freeze drying) est une méthode qui minimise la perte de composants volatiles, tels que le mercure, dans le processus de séchage des échantillons à humidité, une méthode également très appropriée pour les tissus organiques (poissons, crustacés, algues, etc.). Le résultat est un échantillon à très faible humidité qui peut être directement analysé. La Lyophilisation est particulièrement appropriée pour les petites quantités d'échantillons.



Appareil de laboratoire pour la lyophilisation

Echantillon de sol sec

- 1 - Dissolution de l'échantillon, dans l'eau régale en général, sauf lors de l'utilisation d'une technique de pyrolyse.
- 2 – Effectuer les analyses correspondantes.
- 3 – Référencer les résultats sur un sous-échantillon séché à 105 ° C, tel qu'il est décrit ci-dessus.

6 Moisture correction : The resulting concentration of mercury in the original sample, expressed on dry sample will be:

$$R = \frac{L}{1000} \cdot \frac{b \cdot F}{M} \cdot \frac{100}{100 - H}$$

R: concentration of mercury on dry solid sample mg/kg (ppm)
L: mercury concentration in the solution analyzed (micrograms/liter)
b: final digestion volume in milliliters.
F: dilution factor of the digestion, if any
M: weight of original solid sample digested, in grams.
H: value of loss at 105 °C, in % of original sample.

b) Détermination du mercure dans les échantillons liquides

Pour l'analyse de mercure dans les échantillons liquides, la mesure est effectuée directement (avant le filtrage à vide avec un filtre de 0.20 microns) en fonction de la marge de mercure attendue (voir point B).

B. LES PROCEDURES ANALYTIQUES LES PLUS COMMUNES

1. Pour les échantillons solides ayant des concentrations de mercure de plus de 300 ppm, la concentration exacte de mercure peut être directement déterminée selon la méthode ESCHKA (voir note de bas de page⁵)
2. Pour les échantillons solides ayant des concentrations de mercure variant entre 20 and 300 ppm, la concentration exacte de mercure peut être directement déterminée par pyrolyse de l'échantillon (p. ex. RP-91C de la société LUMEX vise la décomposition d'un échantillon et la réduction du mercure de l'état lié à un état atomique en utilisant la technique de pyrolyse) et l'analyse conséquent par un spectrophotomètre par absorption atomique.
3. Pour les échantillons solides ayant des concentrations de mercure variant entre 0.05 to 20 ppm, la concentration exacte peut être déterminée par ICP-AES (Spectométrie d'émission atomique à plasma à couplage inductif), également connue sous le nom de Spectométrie d'émission optique avec plasma induit à couplage inductif (ICP -OES), effectuant la digestion préalable de l'échantillon dans un mélange acide.
4. Par ailleurs, pour plus de 1 ppm de mercure, la technique d'un système de vapeur froide (CVAAS) avec une mesure conséquent par spectrophotométrie par absorption atomique (basée sur ISO 12846:2012), qui est la plus commune dans les laboratoires, ou ses équivalents FIAS et FIMS, peut être utilisée. Les problèmes qui peuvent en surgir sont que les composés organo-mercure ne réagissent pas à la technique d'absorption atomique à vapeur froide et que d'éventuelles interférences pourraient apparaître avec les chlorides, les iodides, les sulfides, le cuivre et les COV (Composés Organiques Volatiles). Il est recommandé, tout d'abord, d'éliminer les liens organiques avec l'eau régale dans les échantillons solides et avec la digestion avec l'acide nitrique dans les échantillons liquides, suivie d'une oxydation de tout le mercure pour parvenir à son état bivalent avec le permanganate ou le dichromate, et finalement le réduire, comme d'habitude, avec le borohydrure ou le chlorure stanneux. Une option sûre serait d'utiliser une méthode d'ajouts standard pour confirmer les résultats ou changer la technique si les problèmes persistent.
5. Les échantillons solides ayant une concentration de mercure inférieure à 0.05 ppm – bien que la technique puisse être utilisée à des concentrations plus élevées – peuvent être directement analysés sans dissolution à partir de l'échantillon solide original par décomposition thermique (p. ex. RP-91C de la société LUMEX vise la décomposition d'un échantillon et la réduction du mercure de l'état lié à un état atomique en utilisant la technique de pyrolyse), ensuite l'amalgamation avec la spectroscopie à absorption atomique (p. ex l'équipement AMA-254). La méthode est basée sur la norme EPA 7473 SW 846.
Dans tous les cas, quand le processus pyrolytique est utilisé et que l'on soupçonne que le mercure est lié dans des silicates et d'autres matrices qui peuvent ne pas se décomposer d'une manière thermique, la validation de l'analyse directe de l'échantillon solide doit être confirmée par une digestion acide totale par le biais d'une méthode appropriée (comme la méthode EPA 3052),

suivie par une analyse avec AMA-254 ou d'autres techniques analytiques équivalentes pour le mercure.

7. Évaluation des risques

L'analyse de risques environnementaux (ERA) aidera à répondre aux questions suivantes :

- Le site représente-t-il un risque réel ou potentiel pour la population humaine et / ou le biote?
- Quelle est l'ampleur du risque?
- Le site devrait-il être rétabli pour réduire le risque?
- Si le site n'est pas rétabli, le risque peut-il augmenter ou se propager?

L'ERA est un processus qui attribue des grandeurs et des probabilités aux effets nocifs de la contamination. Par conséquent, c'est un instrument qui peut aider à définir si des mesures environnementales doivent être mises en œuvre ou non sur un site contaminé. L'évaluation des risques peut établir l'urgence d'agir : plus le risque de contamination affectant les êtres vivants est élevé, plus le besoin de mettre en œuvre des programmes de restauration est grand.

L'évaluation des risques peut être utilisée pour définir les objectifs d'assainissement pour un site, qui peuvent consister à atteindre (a) les limites maximales acceptables établies par la législation en vigueur ou les autorités compétentes ou (b) des limites spécifiques fixées pour le site sur la base de l'évaluation.

L'ERA constitue un outil permettant de décider s'il y a lieu de mener des actions correctives sur le site contaminé et de fixer l'objectif final d'assainissement, en sélectionnant ainsi les meilleures stratégies de dépollution. L'objectif idéal est de restaurer le site et ses utilisations avec des concentrations aux niveaux trouvés dans l'environnement avant la contamination grâce aux techniques décrites au point 7.1. Cependant, cela peut être irréalisable économiquement et d'autres options doivent être envisagées, comme mentionné dans ce point.

La mise en place d'un **niveau cible de nettoyage sur la base d'une évaluation des risques** signifie que la contamination sera réduite à son niveau maximal accepté, qui n'est pas forcément le niveau zéro (la spéciation, la labilité et la biodisponibilité du mercure sont des paramètres qui peuvent être pris en compte). Ainsi, au point d'arrivée, la concentration résiduelle du contaminant ne constitue pas un risque pour la population humaine et le biote.

L'évaluation des risques peut être effectuée en quatre étapes définies clairement avec des objectifs précis :

1. L'identification et la caractérisation de ce qui est en jeu. Toutes les analyses de ces caractéristiques doivent permettre d'évaluer le risque pour la santé humaine et les écosystèmes.
2. L'analyse du niveau de danger et de la toxicité. L'objectif de cette étape est d'identifier des éléments ou des composés qui peuvent être critiques, pour caractériser la nature des effets qu'ils peuvent avoir, et d'évaluer la relation dose-effet, afin de prédire la réponse au contaminant pour une large gamme de doses. Cette analyse est basée sur les données et les caractéristiques des contaminants, en se référant à son comportement environnemental et toxicologique.

3. Analyse de l'exposition. L'objectif est d'estimer le taux de contact avec les contaminants identifiés. L'analyse est basée sur une description des scénarios d'exposition, ainsi que sur la caractérisation de la nature et de l'étendue de la contamination.
4. Analyse des risques. Les résultats des étapes précédentes sont combinés pour estimer objectivement la probabilité d'effets néfastes sur les éléments protégés en vertu des conditions spécifiques du site.

En plus du mercure, d'autres contaminants peuvent avoir un impact. Par conséquent, s'il y a des preuves que d'autres contaminants sont présents sur le site, le responsable du processus doit prendre la décision de les inclure dans l'étude et l'évaluation.

7.1 Caractérisation des effets toxicologiques

Cette section de l'évaluation des risques évalue et décrit les effets de la contamination significative (mercure) sur les récepteurs identifiés par les différentes voies d'exposition.

Les récepteurs de contamination qui sont souvent à risque sur les sites contaminés par le mercure sont :

7.1.1 Les êtres humains

Chez les humains et certains animaux, les effets potentiels et les symptômes de l'intoxication au mercure varient en fonction de la forme chimique du mercure, de la voie d'exposition (inhalation ou ingestion) et de la dose d'exposition, y compris le temps d'exposition et la concentration du mercure.

Pour tous les habitants d'une zone où un site contaminé par le mercure se trouve, les principales voies d'exposition potentielles sont les suivantes :

- Respiration (absorption par inhalation) de mercure et/ou poussière.
- Aliments (absorption par ingestion). Il est considéré que le mercure ingéré dans les aliments est principalement sous forme de méthylmercure.
- Contact cutané.

7.1.2 Les animaux terrestres

En général, les symptômes d'intoxication signalés chez les animaux dans les cas d'empoisonnement au mercure ne sont pas spécifiques et dépendent de la voie d'exposition, comme chez les humains.

7.1.3 Le biote aquatique

De nombreux facteurs influent sur la toxicité potentielle du mercure dans le biote aquatique. Il s'agit notamment de la forme de mercure, du stade de développement des organismes concernés, et de la composition chimique de l'eau.

Les changements de température, la salinité et la dureté de l'eau modifient également la toxicité du mercure pour le biote.

Il est largement admis que la forme la plus toxique du mercure est le méthylmercure. Les conditions réductrices (à savoir, faible concentration d'oxygène) sont nécessaires pour que la méthylation se produise. Ces conditions se produisent principalement dans une interface eau-sédiments et dans les premiers centimètres de sédiments. Il est bien connu que l'action bactérienne favorise la méthylation, qui est le principal processus responsable de la transformation du mercure inorganique en une formulation organique capable d'entrer dans la chaîne alimentaire.

Dans les systèmes aquatiques, les poissons sont les principaux récepteurs de mercure par ingestion, car ils sont exposés au mercure dans l'eau et par l'ingestion des plantes et des macro-invertébrés. Les poissons et les macroinvertébrés comme les crustacés peuvent également absorber le mercure par les branchies.

Les macroinvertébrés peuvent aussi être exposés au mercure dans les sédiments, comme le sont les espèces de poissons qui se nourrissent de matières déposées sur le dessus des sédiments. En raison de leur position au sommet de la chaîne alimentaire dans les systèmes aquatiques, on suppose que les poissons ont la plus forte concentration de mercure parmi toutes les sortes d'organismes aquatiques.

7.1.4 Les végétaux

Les plantes ne sont généralement pas sensibles aux formes inorganiques du mercure (à savoir le mercure élémentaire et le mercure ionique), probablement en raison du niveau élevé d'absorption du métal par les particules du sol. Cela évite en grande partie l'absorption de mercure et de produits toxiques par les plantes, qui, normalement, ne présentent pas de concentration de métaux lourds⁷, mais un meilleur accès aux formes organiques du mercure, tels que le méthylmercure, plutôt qu'aux formes inorganiques.

7.2 Évaluation de l'exposition

À ce stade, nous connaissons les voies d'exposition, les récepteurs, les concentrations et la toxicité.

L'évaluation de l'exposition consiste à combiner les résultats des évaluations des risques pour les humains et les écosystèmes avec des études de dispersion pour évaluer le degré de mobilité des contaminants et analyser les concentrations dans les différents milieux qui sont touchés.

⁷ Mesures préventives contre la pollution de l'environnement par le mercure et ses effets sur la santé. Japan Public Health Association, 2002.

Les sources d'exposition qui devraient être considérées sur un site contaminé par le mercure sont les médias analysés dans la caractérisation de l'environnement :

- les particules en suspension (PS)
- les émissions de gaz
- les eaux de surface
- les eaux souterraines
- le sol
- les sédiments

7.3 Caractérisation des risques

La caractérisation des risques est la dernière étape dans l'évaluation des risques. Durant cette étape, la probabilité de la survenue d'effets indésirables dus à l'exposition au mercure est évaluée, et les bases sont établies pour les actions futures.

En outre, les données et les conclusions de la phase dans laquelle les caractéristiques toxicologiques et les effets de la contamination significative ont été examinés sont analysées ensemble, avec l'évaluation de l'exposition. Toutes ces données sont combinées avec le raisonnement du modèle conceptuel proposé.

Pour la santé humaine, la dose contaminante reçue par un individu (calculée sur la base de la caractérisation du scénario d'exposition) est comparée avec les valeurs toxicologiques de référence fixées pour cette substance et cette couche de la population.

Les résultats suivants doivent être obtenus :

- a. Conclusions sur le risque réel de contamination sur le site pour les récepteurs humains et les écosystèmes, ainsi que le risque de dispersion (risque futur).
- b. Estimation du niveau d'incertitude dans l'analyse des risques, afin d'évaluer avec précision les conclusions de la caractérisation.

Cette étape peut être effectuée à l'aide d'un logiciel validé pour simplifier les calculs, en tenant compte du fait que sa pertinence doit être justifiée par les caractéristiques et conditions spécifiques du site. Sinon, une autre méthode de calcul doit être utilisée. Si le logiciel est utilisé, des captures d'écran du processus doivent être fournies pour confirmer les valeurs qui ont été saisies et les conclusions obtenues.

Différentes approches ont été développées avec les logiciels commerciaux dédiés disponibles, telles que :

- Mesures correctives, en fonction des risques (RBCA)
- Évaluation des probabilités de risques (PRA)
- Évaluation de la toxicité directe basée sur la biotechnologie

8. L'assainissement des sites contaminés par le mercure

Les mesures d'assainissement pour les sites contaminés par le mercure dépendent de divers facteurs liés principalement à l'emplacement lui-même et à l'impact potentiel sur l'environnement et la santé humaine.

Une ou plusieurs technologies d'assainissement peuvent être envisagées, en tenant compte des résultats de l'étude du site, des niveaux cible de nettoyage, de la capacité des technologies d'assainissement disponibles et de l'utilisation future prévue du site.

Les principaux facteurs qui influencent le choix d'une première série de technologies de traitement sont les suivantes :

- a) les récepteurs (les eaux superficielles et / ou souterraines, le sol, l'air, le biote, les humains...).
- b) la mobilité (potentielle) du mercure dans le système hydrologique.
- c) la possibilité de lixiviation du mercure dans le sol ou les sédiments.
- d) le point source de la pollution.
- e) les concentrations de mercure dans les récepteurs humains, animaux et végétaux, qui indiquent les niveaux d'exposition.
- f) les états chimiques du mercure sur le site contaminé.
- g) la biodisponibilité du biote aquatique, des invertébrés et des plantes comestibles.
- h) la quantité de mercure libérée pendant les opérations.
- i) la possibilité de méthylation du mercure.
- j) le contexte de contamination par le mercure, les dépôts atmosphériques régionaux de mercure qui ne sont pas associés à des sources locales.
- k) les règlements sur le nettoyage local / national pour l'eau, les sols / sédiments et l'air.
- l) Dans le cas de l'exploitation minière, il est important de connaître précisément les formations géologiques qui ont conduit à l'extraction du mercure, afin de ne pas les considérer comme des sols pollués en raison des activités minières.

Une fois que ces facteurs ont été évalués, une analyse plus approfondie des techniques appropriées de décontamination peut commencer.

Selon la gravité, l'ampleur, le degré et le type de contamination par le mercure et d'autres polluants, et sur les récepteurs, le plan de récupération est susceptible d'impliquer plusieurs techniques d'assainissement ou des mesures pour réduire ou contenir la quantité ou la toxicité de la contamination aussi efficacement que possible.

Ci-dessous, quelques-unes des options de traitement pour les milieux contaminés par le mercure sont décrites. Ces techniques peuvent être utilisées - seules ou en combinaison - pour l'assainissement d'un site contaminé. En général, le but des techniques énumérées ci-dessous est de récupérer la zone en supprimant le mercure.

Comme mentionné au point 3.2.3, il est possible de restreindre l'utilisation de la zone contaminée et d'en limiter l'accès, au moins jusqu'à ce que le travail puisse reprendre après la récupération du site.

Alternativement, un site peut être contrôlé en le rendant imperméable avec des matériaux naturels comme l'argile ou des matériaux géosynthétiques tels que des feuilles de polyéthylène haute densité pour éviter l'évaporation et la lixiviation du mercure.

En outre, les déchets peuvent être transportés pour un entreposage sécuritaire dans les décharges aménagées à cet effet.

Une autre option consiste à proposer des traitements différents pour chaque zone ou produit dans une zone contaminée par le mercure.

8.1. Traitement des effluents contaminés par le mercure⁸

De nombreuses techniques peuvent être utilisées pour traiter des effluents contaminés par le mercure (effluents industrielles et lixiviats dangereux). Certains processus sont purement physiques (sédimentation), d'autres sont physico-chimiques (coagulation-floculation, adsorption, etc.), d'autres encore sont chimiques (oxydation-réduction, précipitation, etc.)

Le choix approprié dépend de divers facteurs, principalement de la spéciation de l'élément et de la présence d'autres agents.

Le point 7.1.1 traite spécifiquement l'assainissement des eaux souterraines et des eaux de surface

a) Précipitation

La précipitation du mercure sous forme de sels insolubles est l'une des pratiques les plus courantes dans le traitement des effluents.

L'agent de précipitation principal est le sulfure. Le sulfure de mercure est l'un des sels les plus insolubles et est la forme sous laquelle la plupart du mercure se trouve sur la croûte terrestre (cinabre).

Le pH optimal pour la réaction est de 7. Le précipité formé est ensuite soumis à un processus de sédimentation, qui peut être aidé par l'addition de flocculant. Les concentrations de mercure après précipitation des sulfures sont comprises entre 10 et 100 µg/litre.

Ce procédé présente certains inconvénients, tels que la formation de grands volumes de boues qui nécessitent un traitement ultérieur, et la formation d'espèces solubles en raison d'un excès de sulfure. Par conséquent, il n'est pas le traitement le plus approprié pour les effluents contaminés par le mercure.

b) Adsorption

Les traitements impliquant l'adsorption produisent des niveaux de concentration de mercure plus faibles que ceux obtenus par précipitation. Comme la concentration des adsorbants augmente, le niveau de

⁸ (Source EPA 1997)

mercure restant diminue. D'autres facteurs qui influent sur ce processus sont le pH et la spéciation du mercure.

L'adsorbant le plus couramment utilisé est le charbon actif. Il est généralement sous forme de charbon actif en grains, dans lequel le carbone a une taille relativement grande de particules et peut être utilisé pour remplir des colonnes.

c) Échange d'ions

C'est l'un des principaux traitements des effluents contenant du mercure. Une large gamme de résines peut capturer les différentes espèces de mercure. La technologie est principalement conçue pour se lier au mercure ionique. Il n'est pas très efficace pour les composés organomercuriques ou le mercure élémentaire.

Le procédé est réalisé dans des colonnes ou des réservoirs remplis avec la résine correspondante et équipés de systèmes d'apport et d'évacuation de l'effluent, ainsi que de l'eau propre pour le rinçage, et la solution de régénération.

Les systèmes d'échange d'ions ont plusieurs avantages : ils fonctionnent selon les besoins, ils sont relativement peu sensibles à la variabilité dans les effluents, ils peuvent produire des valeurs de concentration nulle, et une large gamme de résines est disponible. Les inconvénients comprennent : un épuisement soudain de l'effet, ce qui signifie que le processus doit être surveillé en permanence, la production d'un effluent aqueux salin contenant du mercure, qui doit être traité, et les problèmes potentiels lorsque le procédé est utilisé avec de l'eau qui contient un niveau élevé de solides totalement dissous.

d) Oxydation – réduction

Dans certains cas, les procédés d'oxydation et de réduction sont utilisés pour changer l'état d'oxydation du mercure et favoriser ainsi sa dissolution ou décantation.

L'oxydation est utilisée pour les effluents qui contiennent du mercure métallique ou des composés organométalliques afin de les transformer en forme ionique ou de les dissoudre en halogénure de mercure. Le processus peut avoir lieu dans des réacteurs à écoulement continu et discontinu. Les sels de mercure se séparent de la matrice de matériaux de déchets et sont ensuite envoyés pour subir un traitement ultérieur, par exemple une extraction à l'acide ou une précipitation.

Les oxydants les plus courants sont : l'hypochlorite de sodium, l'ozone, le peroxyde d'hydrogène, le dioxyde de chlore et le chlore gazeux.

La réduction est utilisée comme un procédé d'élimination du mercure dans une solution, sous forme de mercure métallique, pour ensuite le sédimenter, le filtrer ou le centrifuger, par exemple. Les agents réducteurs les plus courants sont les suivants : l'aluminium, le fer, le zinc, l'hydrazine, le chlorure stanneux et le borohydrure de sodium.

Le taux de décontamination est élevé dans les processus de réduction lorsque la concentration en mercure est relativement élevée (jusqu'à 2 g/l). Cependant, l'efficacité de la procédure diminue lorsque les niveaux de mercure sont faibles. Dans ce cas, un autre traitement est nécessaire.

e) Autres

D'autres méthodes de traitement des effluents contaminés par le mercure ont donné de bons résultats. Toutefois, un bon nombre d'entre eux sont encore au stade expérimental.

Exemples: la séparation membranaire (tels que l'ultrafiltration et l'osmose inverse), les traitements biologiques (des micro-organismes qui peuvent absorber le mercure ou le réduire), l'extraction de la membrane d'émulsion liquide, et la photocatalyse solaire avec du dioxyde de titane, entre autres.

8.1.1 Technologie pour les eaux souterraines et l'assainissement des eaux de surface (Biester, 2013)⁹

Dans de nombreux cas, l'élimination des contaminants peut ne pas être possible et le confinement hydraulique peut être nécessaire pour protéger l'environnement. Dans ces cas, la technologie la plus couramment appliquée pour les eaux souterraines et l'assainissement des eaux superficielles est celle du pompage et traitement (P&T). Fondamentalement, les systèmes P&T nécessitent l'installation de puits d'extraction sous la nappe phréatique à l'intérieur ou légèrement en pente descendante à partir de la zone de contamination. Comme la masse de contamination reste dans le sous-sol, les systèmes P&T doivent fonctionner en permanence pour empêcher la migration hors-site. Comme l'eau extraite doit être traitée à la surface, la mise en place de puits et le débit de pompage doivent être choisis de façon à assurer la capture des eaux souterraines contaminées et à limiter la récupération de l'eau propre. Les puits de surveillance doivent être installés autour du panache de contamination pour évaluer le confinement et évaluer les conditions hydrogéochimiques.

Pour des concentrations élevées de mercure, les technologies de traitement sont similaires aux processus de récupération du mercure des effluents liquides industriels, comme décrit précédemment (saumure de mercure des eaux usées de chlore-alcali, etc.). Le traitement de l'eau contaminée en vrac permettant d'atteindre des concentrations inférieures aux objectifs d'assainissement comprend plusieurs étapes de traitement qui peuvent inclure, par exemple : la sulfuration, la réduction chimique (hydrazine), la co-précipitation et l'adsorption, l'échange d'ions. Ces technologies sont efficaces pour des concentrations élevées (plus de 1 mg / L) et des faibles débits (moins de 10 m³ / heure). Elles sont souvent appliquées en traitement par lots. Il faut considérer que ce traitement à faible débit peut réduire la capacité de la pompe à capturer le panache de contamination.

Pour de faibles concentrations (<10 ng Hg / l), la technique de traitement la plus recommandée est la filtration des eaux souterraines avec du charbon granulaire actif imprégné de soufre (voir tableau ci-dessous).

Les technologies de filtration le plus souvent appliquées pour éliminer le mercure de l'eau (HPC AG Freiburg, 2011) :

⁹ Les eaux souterraines et de surface comprennent également les drainages miniers.

	Charbon granulaire actif modifié	Charbon granulaire actif imprégné de soufre	Résines échangeuses d'ions (par exemple Ambolite)
Source d'informations	Fournisseur	Fournisseur	Fournisseur
Principe	Sorption	Échange d'ions et sorption sulfurique	Échange d'ions sur le groupe thiol (-SH)
Efficacité (µg Hg/l)	<1	<1	<1
Capacité d'adsorption (matériaux filtrants g Hg/Kg)	4 (3-5)	8 (5-10)	50
Coûts (€ / Kg matériaux filtrants)	3,6	4,5	40
Coût spécifique (€ / g Hg)	0,9 (0,7-1,2)	0,56 (0,45-0,9)	0,8

Le tableau ci-dessus montre la faible capacité de filtration et la capacité d'adsorption du CAG (charbon actif granulaire). Par ailleurs, la cinétique de sorption sur le GAC est faible, réduisant ainsi le débit d'écoulement pour une filtration efficace et l'élimination du mercure de l'eau. Il faut également considérer que le mercure est souvent associé à d'autres composés organiques et / ou inorganiques dans une matrice complexe de l'eau (pH élevé ou bas, salinité élevée) causant une sorption compétitive et la réduction radicale de l'efficacité de la filtration de CAG traditionnelle.

Une faible cinétique et capacité d'adsorption associées à un coût spécifique élevé entraînent de forts coûts en capital et d'exploitation et entretien de la solution traditionnelle en utilisant des technologies d'échange d'ions et de CAG.

Dans tous les cas, les déchets de mercure tels que la boue, les filtres et le charbon granulaire saturé sont des produits qui doivent être gérés comme des déchets de mercure.

8.2 Traitement des déchets solides contaminés par le mercure et des sols.¹⁰

Les traitements des déchets solides contaminés par le mercure ont été classés en quatre catégories :

- a) les traitements thermiques (autoclavage ou grillage, entre autres)
- b) la solidification/stabilisation (y compris la fusion)
- c) le lavage/l'extraction acide
- d) la vitrification

a. Les traitements thermiques

¹⁰ Source : Treatment Technologies for Mercury in Soil, Waste and Water, EPA 2007

La désorption thermique et l'autoclavage sont deux méthodes courantes pour le traitement thermique à grande échelle de déchets contaminés au mercure et pour le traitement des sols et les sédiments. Ces traitements volatilisent le mercure par transfert de chaleur à basse pression, transfert suivi d'une condensation sur une surface froide. Le mercure élémentaire qui est collecté de cette manière peut être réutilisé dans les processus ou stocké. Les effluents gazeux doivent être traités pour éviter les émissions de mercure ou d'autres composants.

a.1 Cornue/grillage ¹¹

Les déchets pré-traités sont envoyés dans un désorbeur ou cornue où il est chauffé à basse pression pour volatiliser le mercure. Le chauffage peut être direct par contact avec des gaz de combustion ou indirect à travers une paroi métallique (par exemple le chauffage électrique).

Quand les désorbeurs sont en exploitation, les déchets qui sont en eux s'agitent continuellement. Le mouvement augmente le transfert de chaleur et de masse, ce qui conduit à des taux d'évaporation élevés. En revanche, les déchets en cornue et dans les équipements de grillage sont statiques.

Les désorbeurs les plus courants sont des fours rotatifs directement chauffés et des systèmes de vis à chauffage indirect.

Les systèmes de chauffage direct nécessitent des volumes élevés de gaz de combustion lors d'un grand volume de déchets est traité. En conséquence, des systèmes de contrôle complexes sont nécessaires, et les émissions de gaz doivent être traitées. Dans ces cas, les coûts d'investissement et d'exploitation pourraient être beaucoup plus élevés que dans un système à chauffage indirect dans lequel les gaz de combustion ne sont pas mélangés avec les déchets dangereux.

a.2 Traitement par gaz

Les gaz provenant du système de cornue sont passés à travers des filtres en tissu pour enlever les particules. Par la suite, le gaz est refroidi dans un condenseur pour transformer le mercure gazeux en liquide. Le gaz est ensuite traité dans des systèmes de contrôle comprenant des filtres à charbon actif et des oxydants catalytiques pour capter toute fuite de vapeur de mercure et de matière organique volatile.

b. Solidification/Stabilisation

La solidification et la stabilisation sont des processus physico-chimiques qui ont tendance à réduire la mobilité du mercure dans une certaine mesure en l'enfermant physiquement (solidification) ou en formant des liaisons chimiques avec lui (stabilisation). La fusion, c'est-à-dire, la formation d'un alliage solide ou semi-solide, de mercure et d'autres métaux, est une forme de solidification.

Il existe deux principaux procédés de solidification :

- macroencapsulation : le matériau qui piège le mercure est versé sur et autour de la masse de déchets.

¹¹ Source : ITRC 1998

- microencapsulation : les déchets sont mélangés avec le matériau qui piège le mercure avant que la solidification ne se produise.

b.1 Stabilisation par le soufre

Ce procédé consiste à transformer le mercure liquide en sulfure de mercure (HgS), la forme commune la plus insoluble dans la nature.

Il existe deux formes cristallines de sulfure de mercure : alpha HgS et bêta HgS, les deux sont pratiquement insolubles et ont une solubilité très semblable dans l'eau.

Si des déchets contiennent du mercure élémentaire, Hg est mélangé à S à température ambiante et on agite rapidement. L'énergie produite par le mélange est suffisante pour provoquer l'activation. Alternativement, la réaction peut être réalisée entre de la vapeur Hg et S à l'intérieur d'un mélangeur avec une atmosphère inerte, pour éviter la formation de HgO.

L'oxydation du mercure en HgO doit être évitée, car cette espèce est plus soluble que le soufre. Par conséquent, il est conseillé de travailler dans une atmosphère inerte et d'ajouter des antioxydants (Na₂S).

b.2 Stabilisation soufre-polymère

Il s'agit d'une modification du procédé de soufre. Elle consiste à stabiliser le mercure par une réaction avec du soufre, et de continuer avec une solidification/microencapsulation dans une matrice de polymère.

Elle est réalisée en deux étapes :

- 1- Stabilisation : La réaction entre le mercure élémentaire et le ciment polymère-soufre (SPC pour "sulphur polymer cement", un mélange de 95% de soufre et de 5% de polycyclopentadiène).
- 2- Solidification (et microencapsulation) : Chauffage à 135°C.

Il y a plusieurs avantages à opter pour ce procédé : le produit obtenu est monolithique et a une faible surface spécifique. Par conséquent, il est moins volatil et le lessivage est moins probable.

b.3 Amalgamation

Ce procédé consiste à former un alliage de mercure et d'autres métaux (amalgame). Plus la concentration en métal augmente, plus l'amalgame devient solide. Les métaux les plus fréquemment utilisés sont : le cuivre, le sélénium, le nickel, le zinc et l'étain.

Pour accélérer le processus, les métaux finement divisés sont ajoutés au mercure.

b.4 Autres agents stabilisants - agents de solidification

D'autres substances utilisées comme ingrédients dans ces processus sont : le ciment, le polysulfure de calcium, le phosphate céramique lié chimiquement, les phosphates, le platine et les résines de polyester, entre autres.

Parmi les différentes matrices utilisées dans les processus de solidification, on peut distinguer celles qui nécessitent une stabilisation et ceux qui n'en ont pas besoin. La distinction est basée sur la résistance du matériau, pour faire en sorte que le mercure n'est pas libéré.

c. Lavage / extraction

Le lavage des sols et l'extraction de l'acide sont utilisés pour le traitement hors site des sols et des sédiments contaminés par le mercure.

Le lavage des sols est un processus à base d'eau qui combine la séparation par taille des particules physiques et la séparation chimique à base aqueuse pour réduire les concentrations de contaminants dans le sol. Ce processus est basé sur le concept selon lequel la plupart des contaminants ont tendance à se lier aux particules du sol plus fines (argile et limon) plutôt qu'aux plus grosses particules (sable et gravier). Les méthodes physiques peuvent être utilisées pour séparer les plus grosses particules relativement propres des particules plus fines car les particules plus fines sont attachées aux particules plus grosses par des processus physiques (compactage et adhérence). Ce processus concentre ainsi la contamination fixée aux particules plus fines pour un traitement ultérieur.

Les méthodes couramment utilisées pour traiter les eaux usées comprennent l'échange d'ions et l'extraction par solvant.

L'extraction à l'acide utilise un produit chimique d'extraction tel que l'acide chlorhydrique ou l'acide sulfurique pour extraire les contaminants à partir d'une matrice solide par dissolution dans l'acide. Les phases solide et liquide sont ensuite séparées à l'aide d'hydrocyclones et les matières solides sont transférées vers un système de rinçage, où elles sont rincées à l'eau pour éliminer l'acide et les contaminants entraînés.

Les solides précipités peuvent nécessiter un traitement supplémentaire ou être éliminés dans une décharge, puis le fluide d'extraction d'acide et les eaux de rinçage sont ensuite traitées pour éliminer les métaux lourds.

Le principal avantage du lavage / extraction de l'acide du sol est que les contaminants dangereux sont séparés des sols et des sédiments, ce qui réduit le volume de déchets dangereux à traiter / éliminer.

La performance et la viabilité du lavage du sol dépendent de facteurs tels que le type de sol, la composition, la distribution de la taille des particules, l'homogénéité et le carbone organique total présent. En outre, les compositions de contaminants complexes et hétérogènes, peuvent rendre la formulation d'une solution de lavage simple difficile, exigeant l'utilisation de plusieurs procédés de lavage multiples et séquentiels pour éliminer les contaminants.

d. Vitrification

La vitrification utilise le courant électrique pour chauffer, fondre et vitrifier les matériaux de traitement en place, les incorporant ainsi dans le produit final vitrifié, qui est chimiquement durable et résistant à la

lixiviation. Le courant électrique passe à travers le sol par un réseau d'électrodes insérées verticalement dans la surface de la zone contaminée.

La température du sol contaminé peut atteindre entre 1600 et 2000 ° C. Une seule fusion peut traiter une région jusqu'à 1000 tonnes.

La vitrification est utilisée pour traiter les déchets jusqu'à une profondeur de 6 mètres. De vastes zones contaminées sont traitées en plusieurs blocs qui fusionnent pour former une seule grande zone traitée.

Les gaz produits doivent être collectés et envoyés vers une unité de traitement. Des dioxines et des furanes peuvent également se former lorsque des excès de chlorures sont présents et entrent dans le système de traitement des effluents gazeux.

Le mercure peut être difficile à traiter en raison de sa forte volatilité et faible solubilité dans le verre (moins de 0,1 pour cent), mais il peut être traité efficacement à de faibles concentrations.

Généralement, des chlorures dépassant 0,5 pour cent en poids se dégagent et entrent dans les effluents gazeux. Si les chlorures sont trop concentrés, les sels de métaux alcalins, les métaux alcalino-terreux et les métaux lourds peuvent s'accumuler dans les résidus solides collectés par traitement des effluents gazeux. Par conséquent, la séparation des sels de chlorure des résidus peut être nécessaire si les résidus sont renvoyés vers le procédé pour être traités.

Le tableau suivant présente un résumé des avantages et des inconvénients des stratégies et des traitements les plus courants :

Technologie	Principe	Principaux avantages	Principaux inconvénients	Mercure ciblé	État
<u>Retrait de la source d'excavation</u>	Excavation des matériaux pollués sur l'ensemble de la zone contaminée ou spécifiquement sur les points sensibles où les masses de mercure sont concentrées	Fournir une solution totale, radicale, sans concentrations résiduelles à gérer si toute la zone est creusée	Pourrait être coûteux en raison de contraintes de santé et de sécurité pour les travailleurs et les environs. Risque de remobilisation du mercure élémentaire labile. Limitation géotechnique en raison du niveau des eaux souterraines et / ou des infrastructures existantes Transport du sol pollué à la décharge Besoin d'une décharge aménagée pour les déchets de Hg Si seuls les points sensibles sont supprimés, gestion avec d'autres technologies de sols résiduels non creusés.	Mercure labile total	Une technologie fiable mais avec des difficultés inhérentes à la présence de mercure
<u>Confinement sur site avec des barrières verticales et un recouvrement</u>	Isolement des zones contaminées existantes dans le sous-sol du milieu environnant non contaminé	-Relativement simple et rapide à mettre en œuvre -Utilise les équipements de construction standard -Peut être plus économique que l'excavation et l'élimination des déchets et que le traitement thermique -Peut être appliqué sur de grandes surfaces ou sur un grand volume de déchets -Évite l'utilisation de l'espace monocellulaire et les risques	Le mercure demeure sur place et il n'y a pas de réduction de la toxicité et des masses, ce qui représente un risque potentiel si le confinement échoue / se dégrade Limitations géotechniques dues à des infrastructures existantes Barrière verticale limitée à une profondeur inférieure à 20 m en raison	Mercure labile total	Une variété de matériaux d'étanchéité sont facilement disponibles

Technologie	Principe	Principaux avantages	Principaux inconvénients	Mercure ciblé	État
		associés à l'élimination et au transport -Fournit une solution totale qui traite tout le mercure présent dans la zone ciblée -Fournit un système relativement passif qui ne dépend pas d'une gestion active	de l'augmentation des coûts en capital. Traitement par vapeur gaz-drainage-recouvrement		
<u>Lavage du sol avec traitement préalable (séparation mécanique)</u>	Technique hors site, où les sols et matériaux pollués sont lavés, en général avec de l'eau et / ou des solutions acides d'oxydation. L'eau de lavage et les solutions de lavage peuvent être traitées et recyclées	Réutilisation possible des matières traitées sur place pour le remplissage. Réduction des déchets à traiter / décharge	-Élimination de la source nécessaire -Un prétraitement avec séparation physique, tri, broyage de la matière est peut-être nécessaire -La difficulté technique augmente en fonction du type de sol et de contaminants -Technologie viable uniquement pour des volumes importants à traiter en raison des coûts.	Hg° et mercure inorganique	Les unités de lavage des sols ont traité efficacement les sols et les déchets de mercure dans différents pays.

Technologie	Principe	Principaux avantages	Principaux inconvénients	Mercure ciblé	État
<u>Immobilisation sur site :</u> <u>stabilisation et solidification,</u> <u>fusion avec élimination sur site ou hors site</u>	Réaction chimique (stabilisation) et encapsulage physique (solidification) afin de réduire le danger potentiel d'un matériau contaminé en convertissant le contaminant en des formes moins solubles, moins volatiles, moins mobiles, et / ou moins toxiques. Élimination sur site ou hors site en décharge spécialement aménagée autorisée à recevoir les déchets de mercure.	-Abaisser la classification des déchets en atteignant les critères d'acceptation de lixiviation; -Réduire le risque pendant le transport -Activer le confinement dans une décharge spécialement aménagée (monocellulaire).	-Excavation nécessaire -Tests spécifiques au site nécessaires à l'échelle du laboratoire et pilote avant l'application à grande échelle -Possible passivation du mercure élémentaire durant le mélange et inefficacité du traitement lorsque des gouttelettes de Hg° se produisent (forte teneur en mercure élémentaire) -Augmentation du volume de déchets en vrac -La stabilité à long terme des milieux stabilisés est incertaine ou n'a pas été évaluée avec certains réactifs -Empreinte carbone lors du transport des déchets hors site -Coût surélevé pour de grands volumes de déchets (800 à 1 000 € la tonne) -Suivi à long terme nécessaire	Mercure labile total, en particulier Hg °	

Technologie	Principe	Principaux avantages	Principaux inconvénients	Mercure ciblé	État
<u>En désorption thermique sur site (ISTD)</u>	Réchauffement sur site des sols contaminés qui causent la volatilisation directe - retrait des produits volatilisés par l'extraction des vapeurs du sol.	-Aucune excavation nécessaire -Extraction sélective du mercure labile (qui est la question environnementale) -Durée succincte de l'opération	- Peut être coûteux et techniquement difficile à réaliser -Exige des réseaux de forage combinés denses à la fois pour l'extraction des vapeurs du sol et pour le réchauffement -Le mercure capté par le système de traitement de la vapeur doit être géré, - Les émissions fugitives de vapeur de mercure doivent être contrôlées, - Un traitement secondaire des effluents d'eaux usées provenant de l'eau condensée serait complexe -Grande consommation d'énergie	Hg° et mercure inorganique	L'ISTD a été démontrée dans le commerce à pleine échelle pour l'assainissement de composés organiques à haut point d'ébullition.
<u>Désorption thermique hors site (ESTD)</u>	La désorption thermique hors site est un processus continu normalement effectué dans des fours rotatifs (ou équivalents)	-Récupération du mercure et séparation du matériel qui pourrait être réutilisé pour le remplissage sur place -Réduction hautement efficace	-Excavation et stockage temporaire nécessaires -Un retraitement serait nécessaire -Grande consommation d'énergie -Les émissions fugitives de vapeur de mercure doivent être contrôlées -Le mercure capté par le système de traitement de la vapeur doit être géré - Un traitement secondaire des effluents d'eaux usées provenant de l'eau condensée serait complexe	Hg° et mercure inorganique	L'ESTD a été démontrée dans le commerce à pleine échelle pour l'assainissement du mercure uniquement dans une faible concentration (< 10 mg Hg / kg).

Technologie	Principe	Principaux avantages	Principaux inconvénients	Mercure ciblé	État
<u>Autoclave par lots</u>	Processus hors site là où les sols contaminés sont chauffés de manière contrôlée - volatilisation des contaminants (par ex. mercure), qui est ensuite récupéré à partir des effluents gazeux.	- Désorption thermique, dans des conditions contrôlées - Récupération du mercure et séparation du matériel qui pourrait être réutilisé pour le remplissage sur place - Réduction hautement efficace	- Excavation et stockage temporaire nécessaires - Limité aux capacités de traitement de l'ordre de un à cinq tonnes par jour - Des besoins énergétiques élevés et coûteux, le besoin d'un traitement vapeur, un effort de manipulation important et des temps de traitement longs (un à dix ans sur la base de la capacité de 5 tonnes par jour)	Hg° et mercure inorganique	Il a été démontré dans le commerce à pleine échelle pour les petits volumes de matériaux fortement pollués
<u>En vitrification sur site (ISV)</u>	Processus à haute température qui permet d'immobiliser les contaminants en les intégrant dans une matrice vitrifiée qui est durable et résistante à la lixiviation	- Réduction hautement efficace, - Aucune excavation nécessaire	- L'exploitation et l'entretien seraient probablement techniquement difficiles et coûteux - Des tests spécifiques au site nécessaires à l'échelle pilote avant l'application à grande échelle - Des réseaux de forage combinés denses à la fois pour l'extraction des vapeurs du sol et pour le réchauffement sont nécessaires - Le mercure capté par le système de traitement à la vapeur doit être géré, les émissions fugitives de vapeur de mercure doivent être contrôlées - Un traitement secondaire des effluents d'eaux usées provenant de l'eau condensée serait complexe - Grande consommation d'énergie - La stabilité à long terme dans les milieux immobilisés sur site est incertaine ou n'a pas été évaluée (métastabilité du matériau vitreux)	Toutes les formes et combinaisons de mercure	Une application rapportée à pleine échelle avec un traitement hors site aux États-Unis pour les déchets de mercure.

8.3 Les mesures de sécurité. Prévention des risques professionnels lors de travaux de nettoyage

Les tâches d'assainissement peuvent conduire à une exposition au mercure et donc à tous les risques que cela comporte, en plus de tous les risques habituels liés à l'activité elle-même. Pour éviter les risques, il est essentiel de connaître les niveaux de mercure auxquels les travailleurs sont exposés.

La surveillance environnementale de la concentration d'une toxine dans l'air est le principal instrument de la prévention des risques professionnels liés à la santé en général, et notamment lorsqu'il est question de mercure. Il existe deux formes de surveillance de l'environnement. **La première** implique l'échantillonnage de l'air dans une zone de travail. **La seconde** met l'accent sur le personnel et implique un échantillonnage du niveau d'exposition des travailleurs au cours de leur journée de travail, puisque le personnel se déplace normalement d'un endroit à un autre au cours de la journée.

Un autre contrôle, pour chaque travailleur exposé individuellement, est appelé "surveillance biologique". Cette procédure propre au domaine de la santé au travail mesure une toxine potentielle (dans ce cas, le mercure), ses métabolites ou son effet indésirable chimique dans un échantillon biologique, afin d'évaluer l'exposition individuelle. Ces mesures agissent comme des indicateurs biologiques d'exposition ou des biomarqueurs. La surveillance biologique mesure la quantité de l'agent qui a été absorbé, quelle que soit la voie. Il prend en compte les voies d'élimination, la toxicocinétique et la toxicodynamique de la substance correspondante. Comme mesure préventive, la surveillance biologique doit être effectuée régulièrement et de manière répétée, mais ne devrait pas être confondue avec des procédures de diagnostic des maladies professionnelles.

Les valeurs limites d'exposition dans un environnement quotidien pour le mercure et les composés inorganiques bivalents du mercure, y compris l'oxyde de mercure et le chlorure de mercure (mesurées dans le mercure), est de $0,02\text{mg/m}^3$, mesurées ou calculées pour une période de référence de 8 h. Ces valeurs sont conformes à la directive 2009/161/UE de la Commission établissant une troisième liste de valeurs limites indicatives d'exposition professionnelle.

Il existe plusieurs procédures pour la détermination de la présence environnementale du mercure. Les systèmes actifs et passifs peuvent être utilisés. Le choix du système dépendra du type d'évaluation qui est nécessaire, des conditions instrumentales et des techniques disponibles, ainsi que de la forme du contaminant. Les dispositifs pour effectuer des mesures directes peuvent être utilisés pour mesurer une concentration spécifique.

La méthode la plus courante consiste à piéger le mercure sous forme de vapeur. Ceci est habituellement réalisé par l'utilisation de tubes d'adsorbants (hopcalite, bioxyde de manganèse et charbon actif, entre autres) ou de moniteurs passifs (par exemple, des plaques d'or et d'argent) qui fusionnent le mercure. Lorsque le mercure est piégé dans les tubes adsorbants, la quantité est généralement déterminée par la spectrophotométrie d'absorption atomique. Si des moniteurs passifs ont été utilisés, les variations de la conductivité électrique sont généralement mesurées. Si le mercure est sous forme de particules (poudre), il est piégé dans les filtres et analysé par spectrophotométrie d'absorption atomique. Les techniques électrochimiques, telles que la polarographie et la potentiométrie, peuvent également être utilisées pour la détermination analytique.

Les indicateurs biologiques peuvent être établis pour le mercure élémentaire et les composés inorganiques. Ce sont des paramètres appropriés dans les milieux biologiques pour un travailleur (urine et sang), et peuvent être mesurés à un moment précis.

La valeur limite biologique pour le mercure inorganique dans l'urine peut être fixée à 35 µg/g de créatine avant la journée de travail, soit après 16 heures sans exposition. La valeur limite pour le mercure inorganique dans le sang peut être fixée à 15 µg/g à la fin de la semaine de travail, soit après 4 ou 5 jours consécutifs d'exposition au travail. Ces valeurs sont conformes aux limites d'exposition professionnelle à des agents chimiques en Espagne (Institut national de la sécurité et de l'hygiène au travail, 2012).

Des mesures préventives peuvent réduire les niveaux d'exposition des travailleurs. Il s'agit notamment de systèmes de ventilation qui augmentent le renouvellement de l'air dans les espaces de travail. L'air pur est amené dans la zone de travail et l'air vicié est extrait afin de le traiter dans des filtres à charbon actif. En outre, des vêtements de protection peuvent être portés, comme des masques (bouche-nez) à filtres P3 Hg, conformes aux normes européennes de protection respiratoire (EN 141: 2000).

8.4 Surveillance de l'environnement nécessaire au cours de travaux d'assainissement

Les projets de restauration environnementale des sites contaminés par le mercure devraient inclure un plan de surveillance environnementale (PSE), en plus des activités d'assainissement elles-mêmes.

Le but des PSE est de déterminer et d'évaluer l'impact environnemental ou les dommages à la zone autour du site contaminé à assainir, à toutes les étapes des travaux d'assainissement. Ainsi, le PSE décrira les mesures appropriées pour atténuer ou éviter les effets négatifs de l'activité d'assainissement sur l'environnement. Les mesures seront applicables à l'emplacement de l'activité d'assainissement, sur les procédures d'assainissement, la purification et les mécanismes généraux de protection de l'environnement.

Le PSE des activités d'assainissement d'un site contaminé par le mercure va définir les activités de surveillance et de mesure. Les mesures seront divisées en deux groupes :

1. Celles faites lors de la mise en œuvre des travaux d'assainissement.
2. Celles faites après les travaux d'assainissement ou des activités de surveillance.

Dans ces deux groupes, un accent particulier sera mis sur :

- la qualité des eaux de surface et des eaux souterraines.
- les émissions de particules et de gaz qui affectent la qualité de vie des habitants de la région.

En outre, les activités de restauration seront contrôlées par des moyens de contrôle topographique et un relevé photographique. Les données météorologiques seront également recueillies.

Le PSE établira la méthode des actions d'assainissement de suivi : le type de rapports nécessaires, le contenu des rapports, leur fréquence, et quand ils seront publiés dans le cadre du projet d'assainissement.

Le contrôle de la qualité des travaux d'assainissement et des aspects environnementaux significatifs qui ont été identifiés pour le projet (dans les phases de conception, d'implémentation et de maintenance) sera réalisé selon les lignes directrices établies dans le plan de surveillance de l'environnement.

Un exemple avec les principaux aspects à inclure dans un PSE est montré au point suivant.

8.5 Suivi et contrôle des résultats attendus et des activités mises en œuvre

Une fois l'option de l'assainissement choisie, un plan de surveillance doit être conçu, réalisé et exécuté. Ce plan permettra de déterminer les dates et lieux où la surveillance sera effectuée pour évaluer l'état d'avancement des actions d'assainissement et confirmer que les objectifs ont été atteints et que le site ne représente pas un risque pour la santé humaine ou l'environnement.

La conception et la mise en œuvre d'un plan de surveillance (PS) est très spécifique au type d'assainissement effectué et au site contaminé. Le suivi doit être associé à une évaluation des indicateurs, afin de vérifier si des progrès ont été accomplis dans les diverses activités qui font partie du système ou d'un projet en cours d'évaluation.

L'objectif des indicateurs de surveillance et de contrôle de base devrait être de vérifier que :

- Les processus sur le site contaminé qui a été remis en état sont effectués conformément au plan.
- Les systèmes de protection de l'environnement fonctionnent exactement comme indiqué dans le projet d'assainissement.
- Conformité aux conditions d'utilisation autorisées du site contaminé.

Les indicateurs suivants doivent au moins être évalués au cours de la période fixée par l'autorité compétente :

1. Données météorologiques. Il est essentiel d'établir des données météorologiques qui soient collectées sur le site :
 - Volume des précipitations (valeurs quotidiennes et mensuelles)
 - Température minimum et maximum (moyenne mensuelle)
 - Direction et force du vent dominant
 - Évaporation (valeurs quotidiennes et mensuelles)
 - Humidité de l'air (moyenne mensuelle)
2. Les données d'émission:
 - Surveillance des eaux de surface à des points représentatifs. Pour la surveillance des eaux de surface, **il convient de procéder à deux points ou plus**, y compris l'eau en amont et en aval du site.
Des échantillons seront prélevés à différentes saisons, de préférence tous les six mois. Les paramètres varient selon les caractéristiques du site à assainir. En cas de contamination au mercure, les paramètres devraient inclure la concentration du mercure et d'autres métaux lourds, les anions, le Ph, la conductivité, etc.
 - Surveillance des eaux souterraines. Ceci sera réalisé à un point ou plus, situé en amont de l'entrée du site, en fonction de la direction d'écoulement des eaux souterraines, et à deux points situés en aval de la sortie du site.
Le nombre de points de surveillance pourrait être augmenté sur la base d'une étude hydrogéologique de la région.

La fréquence d'échantillonnage sera spécifique à chaque lieu et sera déterminée sur la base de la connaissance et de l'évaluation de la vitesse d'écoulement des eaux souterraines. Les paramètres recommandés comprennent le pH, la conductivité, les métaux lourds et les anions.

- Surveillance des émissions de vapeur de mercure et des particules contenant du mercure. Un réseau de surveillance doit être établi à l'intérieur et à l'extérieur du site à assainir, afin de déterminer les concentrations de mercure dans l'environnement, et vérifier ainsi l'efficacité des actions correctives.

3. Levé d'échantillonnage du sol

La durée du PS et la fréquence d'échantillonnage et de collecte des données dépendent généralement de l'autorité environnementale.

Le tableau ci-dessous montre quelques-uns des principaux aspects à inclure dans un PSE pour un projet d'assainissement d'un site contaminé par le mercure, lors de la mise en œuvre des travaux d'assainissement, et une fois que les travaux sont terminés.

PLAN DE SURVEILLANCE POUR UN PROJET D'ASSAINISSEMENT SUR UN SITE CONTAMINÉ PAR LE MERCURE			
MEDIUM SURVEILLÉ	FRÉQUENCE DE SURVEILLANCE	EMPLACEMENT	PARAMÈTRES DE SURVEILLANCE
Eaux de surface	Mensuel, les deux premières années	Eau en amont des environs immédiats du site à assainir	Température pH Conductivité Oxygène dissous Potentiel d'oxydoréduction (Eh) Nitrites DCO Ammonium Mercure
		Eau en aval des environs immédiats du site à assainir	
	Semestriel, les années restantes	Eau en amont de la zone proche du site à réhabiliter	Température pH Conductivité Métaux lourds : mercure
		Eau en aval de la zone proche du site à réhabiliter	Température pH Conductivité Métaux lourds : mercure
	Annuel	Eau en amont d'une zone loin du site à assainir	Température pH Conductivité Mercure
		Eau en aval d'une zone loin du site à assainir	
Eaux souterraines	Mensuel, les 2 premières années	Forage autour du site à assainir	Mercure
	Semestriel, les années restantes	Forage autour du site à assainir	Mercure
	Annuel	Puits et sources autour du site à assainir	pH, conductivité, HCO_3^- , SO_4^{2-} , Cl^- , Ca^{2+} , Mg^{2+} , Na^+ , NO_3^- , NO_2^- , NH_4^+ , mercure
Surveillance des données météorologiques	Mensuel	Site et environs	Direction, vitesse et fréquence des vents dominants
Surveillance du niveau de mercure dans l'air	Mensuel, les 2 premières années Trimestriel, les années restantes	Site et environs	Niveau de mercure dans l'air
Surveillance du niveau de mercure dans les matières en suspension	Mensuel, les 2 premières années Trimestriel, les années restantes	Site et environs	Niveau de mercure dans les particules en suspension

APPENDICES : ÉTUDES DE CAS

1. Reconditionnement des mines d'Almadén.
2. Décontamination du barrage de Flix.
2. Le démantèlement respectueux de l'environnement d'une usine chlore-alcali à cathodes de mercure
3. Stabilisation des sols contaminés aux métaux lourds avec de l'oxyde de magnésium faiblement concentré

MENTIONS LÉGALES: Ces études de cas sont une compilation non exhaustive des projets entrepris récemment pour la décontamination de mercure, et fournis à titre purement informatif, sans que cela implique nécessairement ni une certification ni une approbation par le PNUE / PAM de toutes les procédures employées dans chacun des sites et des niveaux de contamination qui peuvent rester en eux.

1. RECONDITIONNEMENT DES MINES D'ALMADÉN (Ciudad Real, Espagne). CONTEXTE

“Minas de Almadén y Arrayanes, S.A.” (MAYASA) est une société publique appartenant à la “Sociedad Estatal de Participaciones Industriales” (SEPI), qui gère les mines de mercure dans la région d’Almadén (Ciudad Real).

Les activités minières ont commencé ici il y a plus de 2000 ans avec une production équivalant à un tiers de la production mondiale historique.

L'exploitation minière et métallurgique d'Almadén se trouve dans les régions connues sous le nom de “Cerro de San Teodoro”, près de la zone urbaine et de la route qui relie Almadén à Córdoba. Le site comprend des mines historiques et des mines qui sont restées en activité jusqu'en juillet 2003.

Fidèle à sa politique de réduction de l'impact environnemental causé par son activité, “Minas de Almadén” a entrepris le projet environnemental le plus important de son histoire: le reconditionnement du terril de “Cerro de San Teodoro”.



TERRIL DE “CERCO SAN TEODORO”. MAI 2005. Photo de Paisajes Españoles

Pendant des siècles, le terril a été une décharge pour les résidus stériles provenant des activités d'exploitation minière et les scories de procédés métallurgiques, pour une masse de 3,5 millions de tonnes et une superficie de 10 hectares.

ACTION

Pour décider quel modèle de réhabilitation il fallait adopter, un certain nombre d'études ont été réalisées sur le terril et la zone environnante. Un bilan de ces études a conclu que **les matériaux déversés sur le terril étaient dangereux en raison de leur teneur en mercure** et que la perméabilité du substrat sous-jacent était faible, sans aucune fracture ni aucun changement lithologique perceptible qui pouvaient constituer des voies de drainage préférentiels.

Compte tenu de ces informations, il a été décidé de procéder à la remise en état du terril via encapsulation in-situ pour garantir l'étanchéité de la partie supérieure du terril, empêchant ainsi un nouveau remplissage, et ce pour minimiser les effets sur les eaux souterraines et de surface, et pour réduire la dispersion des matériaux déversés sur le terril qui peuvent affecter les sols environnants.

La remise en état du terril a été entreprise de 2005 à 2008 et a coûté près de 9 millions d'euros.

En plus des tâches environnementales mentionnées ci-dessus, la remise en état du terril de "Cerro de San Teodoro" a transformé le complexe minier et métallurgique en un espace social et culturel ouvert au public : Parc des mines d'Almadén (www.parqueminerodealmaden.es).

MÉTHODOLOGIE UTILISÉE

Le terril se trouve dans la partie orientale de la zone urbaine et est surélevé par rapport au relief environnant, la base est bien définie, limitée au sud par la route de Cordoue, à l'ouest par d'autres propriétés, et au nord par le chemin de "la Virgen del Castillo".

Les matériaux sont empilés sur un terril en dehors du "Cerro de San Teodoro", qui s'étend au sud-est et nord-ouest, autour du site minier, et sur un second terril à l'intérieur du Cerro dans la zone sud-ouest.

Les études caractérisant le terril et ses environs ont donné les informations suivantes :

MATÉRIAUX DE COMPOSITION

- Vieux déchets de métallurgie
- Déchets actuels de métallurgie
- Déchets miniers
- Autres

EFFETS ENVIRONNEMENTAUX

- Risques hydrologiques
- Risques atmosphériques
- Utilisation des terres
- Effets sur la vie végétale et animale, processus géophysiques-morphologie et paysage-infiltration

Le plan d'action suivant a été élaboré afin de répondre aux objectifs fixés :

- A) Conformation du terril réaménagement de pentes et des crêtes
- B) Fermeture du terril

- C) Installation d'un système de collecte, de circulation et d'évacuation d'eau
- D) Restauration végétale

A) Conformation du terril

L'objectif de cette étape est le remodelage du terril pour améliorer sa stabilité et l'intégrer aux paysages environnant. Pour ce faire, les matériaux ont été déplacés d'une section du tas vers une autre pour réduire la pente des flancs, ce qui permettra la pose ultérieure d'un ensemble géosynthétique pour sceller le terril.



RÉAMÉNAGEMENT DU TERRIL DE "CERCO DE SAN TEODORO" MARS 2006 Photo de Paisajes Españoles

B) Fermeture du terril

Le but était d'empêcher l'eau d'entrer dans le terril, et donc de prévenir la formation de lixiviats, la dispersion des matériaux grâce à une isolation physique et thermique et empêcher l'évaporation du mercure sur toute la surface du tas. Un ensemble géosynthétique constitué de 5 couches a été installé. L'ensemble d'étanchéité comprend : une couche de géotextile, une couche de couverture de bentonite, une couche de polyéthylène haute densité, une couche de géocomposite de drainage, et enfin une couche de géogrille de renfort, ou géocellules, en fonction de l'inclinaison des pentes après le remodelage.

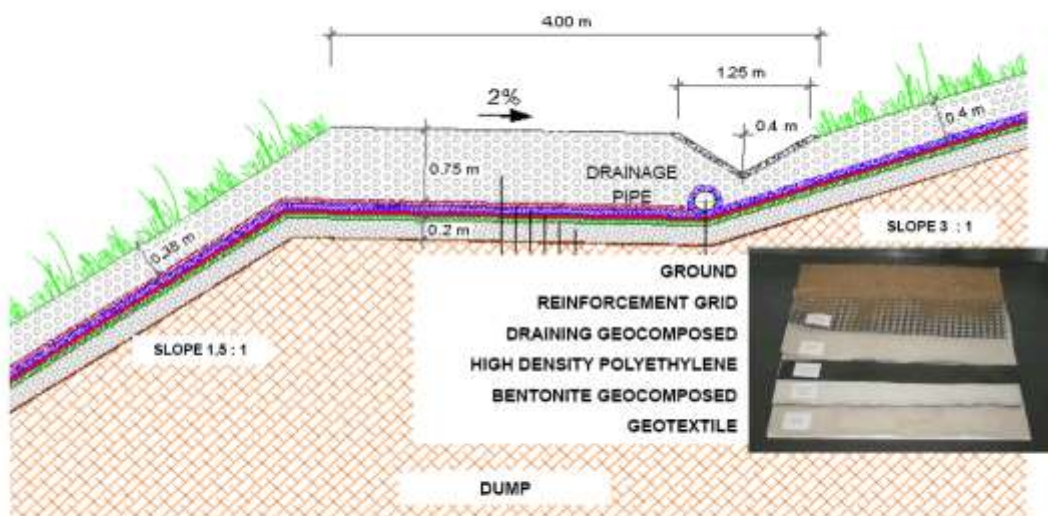


TERRIL DE "CERCO DE SAN TEODORO". MARS 2007

Les géosynthétiques ont différentes fonctions :

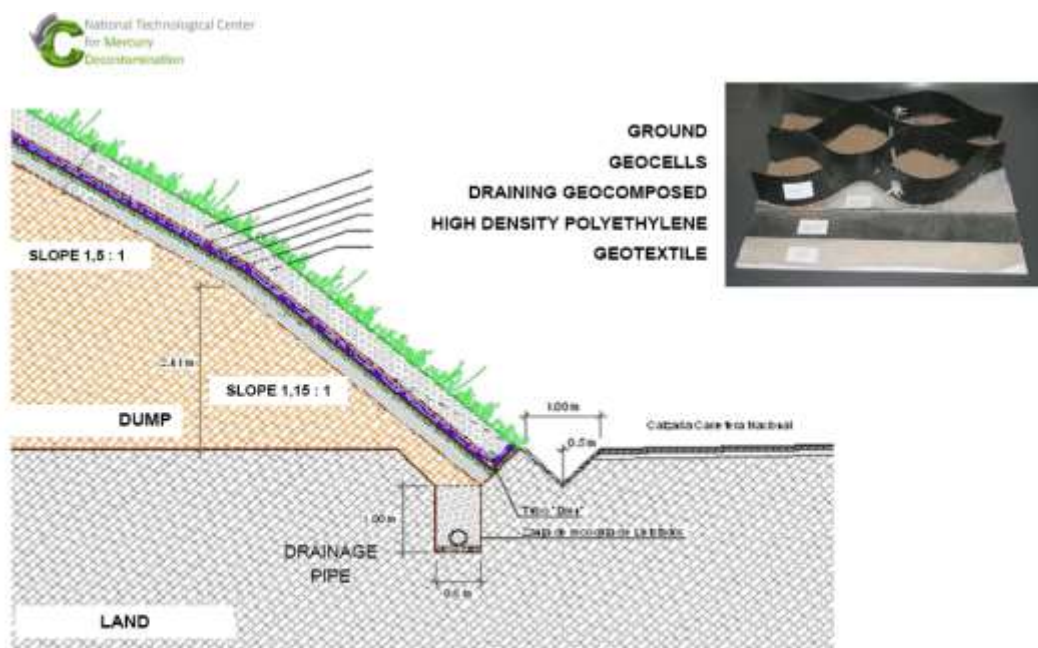
- GÉOTEXTILE : La couche de géotextile empêche la formation de trous.
- COUVERTURE DE BENTONITE : Cette couche imperméabilise la surface, réduisant la formation des lixiviats et la migration des gaz.
- POLYÉTHYLÈNE HAUTE DENSITÉ : Correspond à la principale couche de l'ensemble géosynthétique, car elle garantit que la zone est isolée de manière totale et imperméable.
- GÉOCOMPOSITE DE DRAINAGE : Cette couche amène l'eau, sépare et filtre la terre sur laquelle est posée le géocomposite.
- GÉOGRILLE DE RENFORT SOUPLE 80 kN/m : L'installation de cette couche améliore la stabilité de la terre sur la surface de la plupart des pentes du terril.
- GÉOCELLULES : Les géocellules de drainage sont faites de bandes de polyéthylène haute densité, mises en place pour stabiliser la terre sur les pentes les plus raides.

Les schémas ci-dessous montrent la répartition de l'ensemble géosynthétique, selon la pente.



SEALING SURFACE SCHEME

LOW INCLINATION SLOPE



SEALING SURFACE SCHEME

HIGH INCLINATION SLOPE

C) Installation d'un système de collecte, de circulation et d'évacuation d'eau

Cette étape de l'assainissement vise à prévenir l'érosion qui pourrait affecter la stabilité du terril. Un système de collecte, de circulation et d'évacuation d'eau a été installé, en creusant des fossés, des drains et des canaux qui recueillent les eaux de ruissellement et empêchent l'érosion, qui aurait une incidence sur la stabilité des pentes.

D) Restauration végétale

Cette action vise à restaurer la vie végétale sur la surface réhabilitée et à intégrer le terril dans le paysage environnant. Pour ce faire, 50 cm de terre ont été ajoutés à la surface, soit un total de 180 000 m³, avant l'ensemencement hydraulique mécanique d'une superficie de 16 ha, pour aider à la régénération végétale.



TERRIL DE "CERCO SAN TEODORO". JANVIER 2008. Photo de Paisajes Españoles

ÉVALUATION DES RÉSULTATS ET CONCLUSIONS

Les travaux de reconditionnement ont été achevés en 2008, et les résultats les plus évidents observés ont été :

- L'intégration du terril dans le paysage.
- L'élimination de la dispersion des déchets dans les environs immédiats.
- Des niveaux acceptables d'évaporation du mercure dans l'atmosphère.
- La formation de lixiviats est presque nulle, sans influence sur les cours d'eau ou les eaux souterraines à proximité.

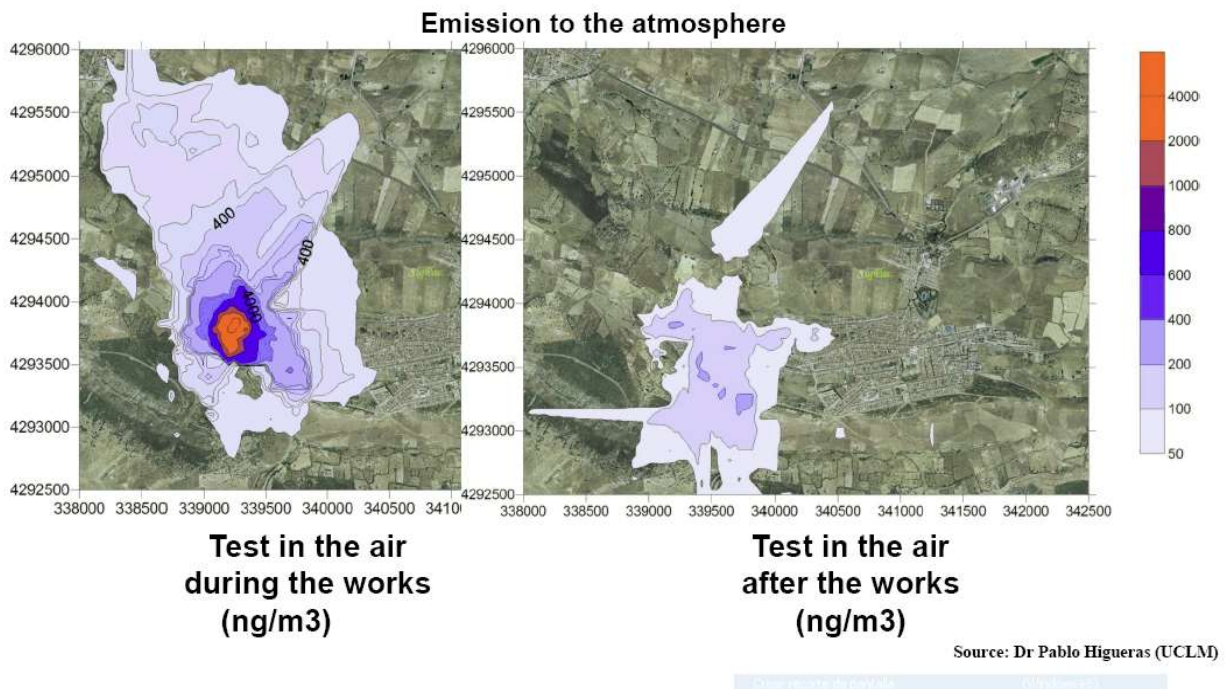
Le contrôle de qualité au cours des travaux, ainsi que les aspects environnementaux significatifs identifiés pour le projet, ont été réalisés conformément au plan de surveillance environnementale (PSE) conçu pour le projet de reconditionnement.

Le suivi post-achèvement établi dans le PSE est toujours en cours. À ce jour, le résultat le plus fiable observé est la baisse des niveaux de mercure dans l'air, comme on peut le voir dans les chiffres ci-dessous, tirés de l'étude des émissions atmosphériques prises pendant et après les travaux de remise en état.



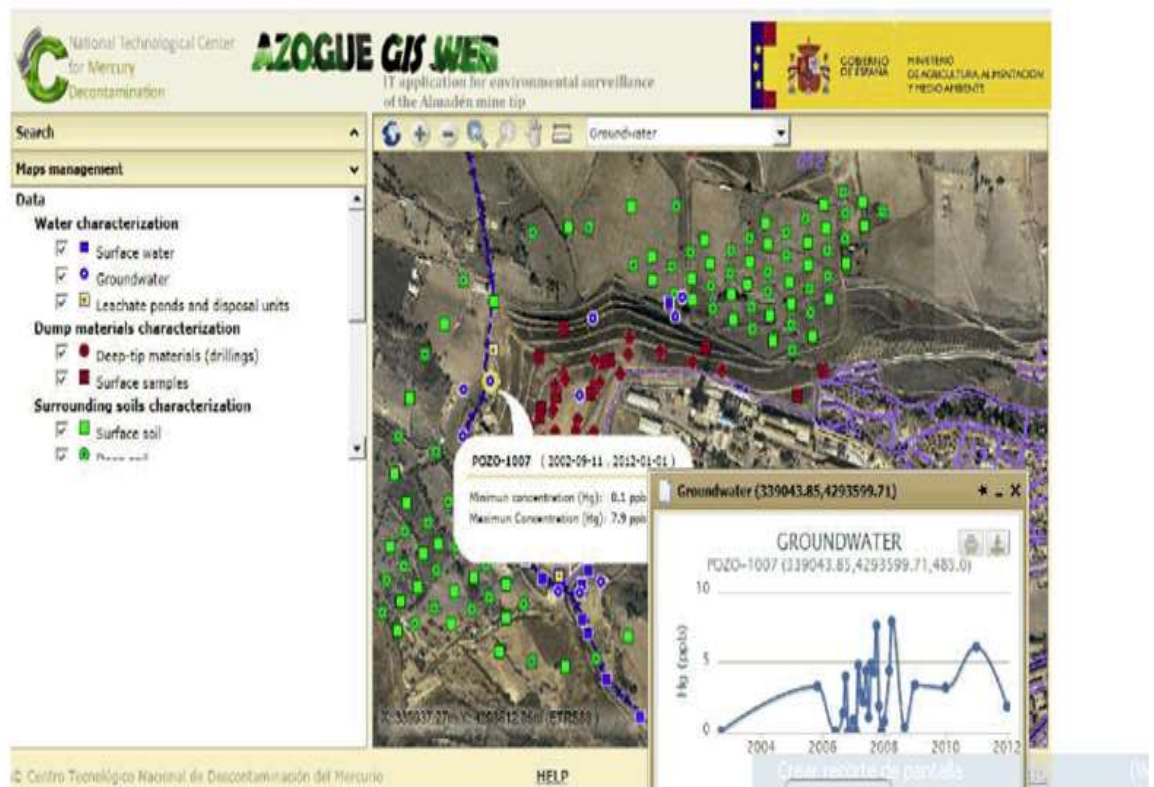
RESTORATION OF THE WASTE HEAP IN THE SAN TEODORO ENCLOSURE

The first results:



En ce qui concerne la qualité de l'eau, bien que dans certaines eaux de surface, une amélioration notable ait été observée, davantage de temps est nécessaire avant que des résultats plus significatifs soient obtenus.

Le développement des données analytiques sur ces eaux peut être vu sur le site web du « Centro Tecnológico Nacional para la Descontaminación de Mercurio » (CTNDM): <http://www.ctndm.es/proyectos/1-in.php> (Application logicielle pour la surveillance de l'environnement du terroir des mines d'Almadén), où les données obtenues sont publiées chaque mois dans la section du PSE, qui comprend la collecte d'échantillons mensuels à un certain nombre de points d'eaux en surface et sous terre, autour du terroir.



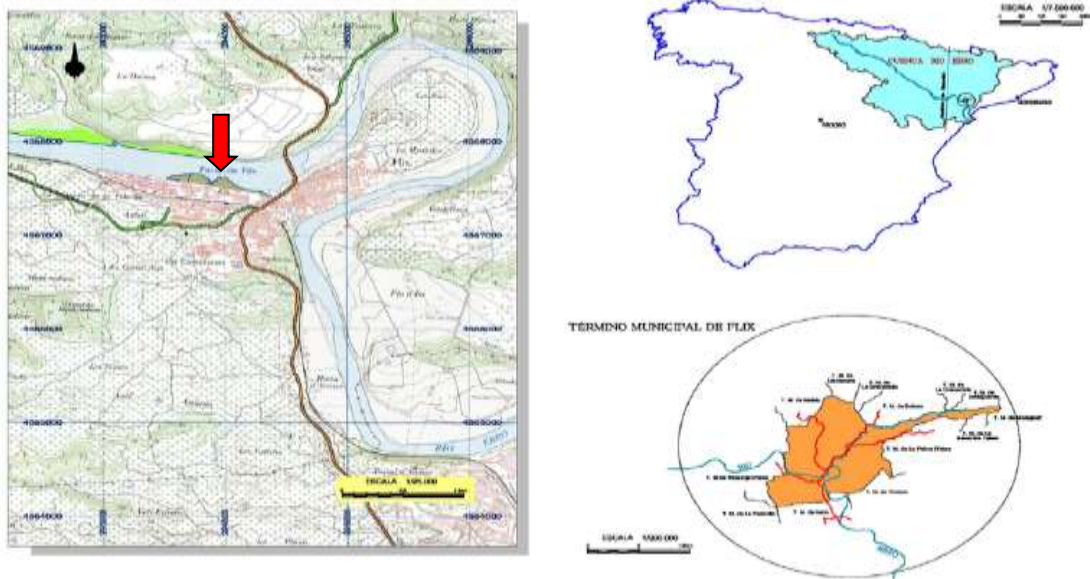
Application logicielle pour la surveillance de l'environnement de la mine d'Almadén
<http://www.ctndm.es/proyectos/1-in.php>

2. DÉCONTAMINATION DU BARRAGE DE FLIX (Tarragone, Espagne).

Auteurs : Marc Pujols, chef de projet, et Gracia Ballesteros, directeur adjoint du département Ingénierie et Construction. **ACUAMED**

SOMMAIRE

Le barrage de Flix, situé dans le tronçon inférieur de l'Èbre, conserve dans son bassin quelques centaines de milliers de mètres cubes de boues principalement déversées par une usine chimique située sur la rive droite. Cette boue est le produit résiduel des opérations de l'usine, et se compose d'éléments chimiques et aussi d'inerts. Il existe trois principaux groupes de contaminants: **organochlorés** (avec les polluants organiques persistants comme le DDT et les PCBs), les métaux lourds (**mercure** principalement) et les **radionucléides**.



La concentration des contaminants dans la boue est relativement élevée, et ils peuvent être potentiellement transférés dans l'eau. En fait, une telle transmission a effectivement eu lieu, comme indiqué dans le registre des épisodes spécifiques dans lesquels les limites de tolérance des composants agressifs contenus dans l'écosystème ont été dépassées.

À la lumière de cette situation, le ministère espagnol de l'Environnement a décidé de lancer un processus de conception, d'analyse, de développement, de comparaison et finalement de sélection des moyens grâce auxquels on arriverait à corriger et à prévenir ou à atténuer la transmission de ces éléments toxiques dans l'environnement.

En conséquence, la société d'État Aguas de las Cuenas Mediterraneas, S. A. (ACUAMED) s'est vu confier le projet de l'élimination de la pollution chimique du réservoir à Flix.

CONTEXTE

L'accumulation d'un dumping historique peut conduire à des situations qui rendent les écosystèmes vulnérables en raison de phénomènes naturels - inondations, vents ou changements brusques de température. Un tel scénario rappelle la situation du réservoir de Flix.

La production de produits chimiques sur les rives de la rivière a commencé à la fin du XIX^e siècle, et depuis lors, le genre de substances produites n'a cessé de se diversifier, en fonction des progrès technologiques et de la demande.

Les procédés initiaux étaient basés sur le chlore et la soude caustique, obtenus à partir de la matière première de chlorure de sodium, par un procédé électrolytique à l'aide de mercure. Plus récemment, l'apatite a été introduite en quantités énormes comme matière première pour produire du phosphate di-calcique. L'apatite contient naturellement un pourcentage de radionucléides, qui, au cours du processus de production, sont physiquement déversés. En plus de cela, il faut aussi prendre en considération le fait que certains des contaminants trouvés dans la boue proviennent également du courant naturel en amont de l'usine.

En outre, la morphologie de l'Èbre a considérablement changé au cours du siècle passé. Chaque fois qu'un barrage est construit sur une rivière, la conséquence immédiate est que la réserve d'eau créée augmente la sédimentation, et donc les réservoirs ont tendance à s'encrasser. Le réservoir de Flix ne fait pas exception. La force érosive et le courant naturel de l'Èbre dans cette région ont été réduits après la construction du barrage. Jusque-là, une grande partie des volumes qui avaient été rejetés de l'usine avaient été emportés en aval, mais après la construction du barrage, la majorité des matières déversées sont restées dans le bassin du réservoir.



Vue aérienne, 1970

À la lumière de toutes ces données préliminaires, la recherche de solutions a été lancée, afin d'éviter tout risque permanent ou périodique de contamination.

PROCESSUS GÉNÉRANT DES DÉCHETS

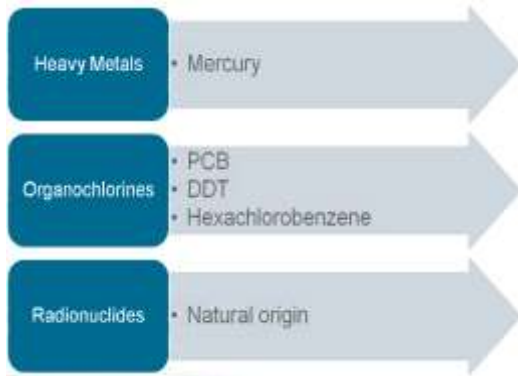
Les matériaux qu'on retrouve sur la rive du réservoir à côté de l'usine proviennent principalement de l'activité de l'usine. Les processus qui ont produit ou causé la majorité de ces matériaux qui ont été ou qui se sont déposés sur cette rive sont les suivants :

- a) **La combustion du charbon.**



- b) **La dissolution du sel.**
- c) **Le trichloroéthylène.**
- d) **Le perchloroéthylène et le tétrachlorure de carbone.**
- e) **Le phosphate dicalcique.**

PROCESSUS POTENTIELLEMENT POLLUANTS



Comme mentionné précédemment, les contaminants appartiennent à trois groupes principaux : les métaux lourds (mercure principalement), les produits chimiques organochlorés, et les radionucléides (à partir de la matière minérale utilisée dans le procédé de phosphate).

Compte tenu de la variété des opérations effectuées à l'usine, en plus de ceux déjà mentionnés, il peut y en avoir d'autres en rapport avec des procédés de chloration, comme le DDT (1945-1975), les PCB (1959-1987), l'hexachlorobenzène, et des sous-produits

de réactions diverses.

SOLUTIONS ENVISAGÉES

Les études menées ont établi que les solutions possibles pouvaient être classées en deux groupes selon que les déchets sont finalement conservés dans le réservoir (solutions in-situ) ou, au contraire, recueillis et placés à un autre endroit (solutions ex-situ).

Les éléments clés qui définissent la solution optimale au sein de chaque groupe sont :

- solution in-situ: créer un espace de travail, traiter les déchets et protéger le site contre l'érosion fluviale.
- solution ex-situ: créer un espace de travail, éliminer les déchets et les traiter puis les transporter vers une zone de déversement.

SOLUTION ADOPTÉE

La Commission de surveillance formée par divers organismes gouvernementaux, y compris la Confédération hydrographique de l'Èbre, le ministère de l'Environnement, le Gouvernement de la Catalogne, la municipalité de Flix, le Conseil national de recherches espagnol, le Consortium pour la protection du delta de l'Èbre (CEPIDE) et le promoteur du projet (ACUAMED), après avoir étudié toutes les réponses reçues de la part de plus de 80 organisations consultées pour étudier les possibilités, incluant la possibilité de 'ne rien faire', a décidé que la solution ex-situ était l'alternative la plus sécuritaire pour l'environnement, car elle réduisait réellement le niveau de polluants et qu'elle offrait plus de garanties.¹²



¹² BOE (Journal officiel espagnol), résolution du 25 octobre 2006, du Secrétariat général pour la prévention de la pollution et le changement climatique, formulant une déclaration des incidences environnementales sur l'évaluation du projet de suppression de la pollution chimique du réservoir de Flix (Tarragone).

Lors de la conception et de la planification des activités, une série de mesures correctives pour minimiser l'impact sur la faune a été examinée, car une réserve naturelle est située en amont non loin du site en question, avec des prairies inondées et diverses espèces animales, comme l'aigle royal, le héron impérial et la loutre.



Dredging activities inside the sheet piling

LES TRAVAUX PRÉLIMINAIRES

- La construction d'une **double paroi de palplanches** de 1300 m de long, renfermant un espace de travail sur la rive droite du réservoir pour isoler la boue de la rivière contaminée, qui doit être construite avant la manipulation de la boue contaminée de façon significative (cette paroi est un élément commun des deux solutions proposées). L'objectif principal est de créer une zone protégée (eau calme), indépendante de l'eau qui coule de l'Èbre, de sorte que lors des opérations (pendant les travaux à l'intérieur du réservoir), la rivière puisse s'écouler à travers un canal sur la rive gauche du réservoir. En cas d'incident durant le processus, la zone de travail restera confinée et n'enverra aucune pollution en aval.
- La construction d'un **mur de soutènement en pieux sécants** de 1100 m de longueur sur la rive droite du réservoir, afin d'éviter le risque de glissement de terrain de la rive en raison de l'élimination des déchets, et de faire obstacle à tout écoulement souterrain de l'usine dans la rivière.
- La construction d'un **égout collecteur des différents versements** existants à l'usine.
- La construction, à l'intérieur de l'enceinte de l'usine, de divers **bâtiments industriels pour abriter l'installation de traitement du matériau extrait et de l'eau**, ainsi que des centres de collecte.

- La construction de **sept puits** pour l'approvisionnement en eau des villes situées en aval. L'utilisation est exclusivement réservée aux cas d'urgence.
- L'adéquation et l'étanchéité d'une **décharge de classe II** (type de décharge conçue pour les résidus qui ne sont ni toxiques ni inertes) à "El Raco de la Pubilla", à 6 Km de la rivière, respectant des critères exigeants allant au-delà des critères requis par la législation en vigueur.



Travaux de conditionnement à la décharge

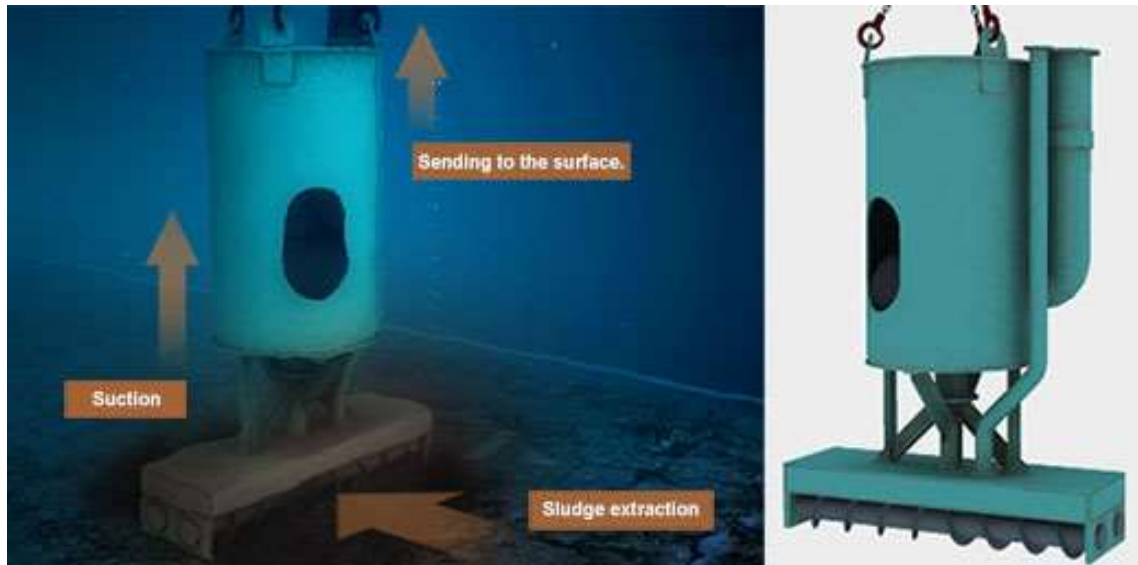


Un des puits construits pour l'approvisionnement en eau potable dans les villes en aval en cas d'urgence

TRAVAUX DE DÉCONTAMINATION

Après la construction du site, l'enlèvement des déchets peut se poursuivre

L'élimination de la fraction de boue immergée se fera à l'aide de **dragues d'aspiration écologiques**, qui opéreront entourées de rideaux en plastique flottant.



Cela permettrait de minimiser la perturbation des contaminants et de créer une dépression dans la zone de dragage, où l'eau sera facilement conservée. Ce système est complété par la mise en place d'une petite pompe qui peut fonctionner lorsque la drague s'arrête. Pour éviter la perturbation des contaminants, le dragage doit être nécessairement faible.

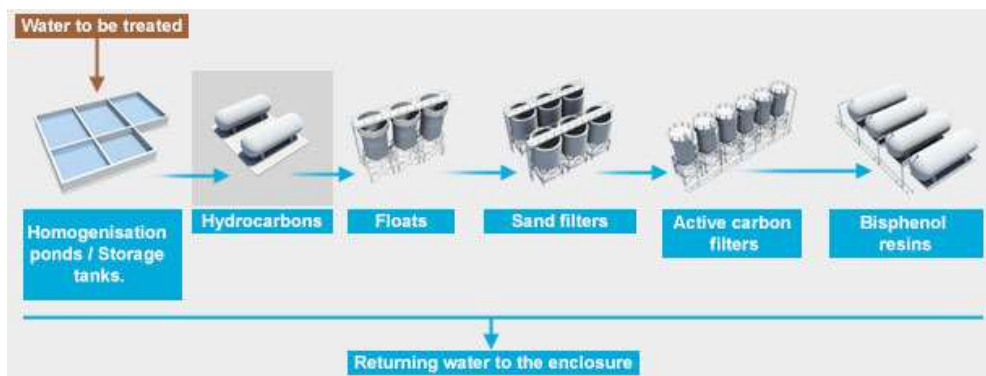
Une fois retiré, le matériel doit être soumis à un certain type de traitement, dont l'objectif (dans la solution ex-situ) est de parvenir à des conditions de déchets qui lui permettent d'être admis pour un confinement définitif dans la zone de déversement fournie.

Le traitement consiste à :

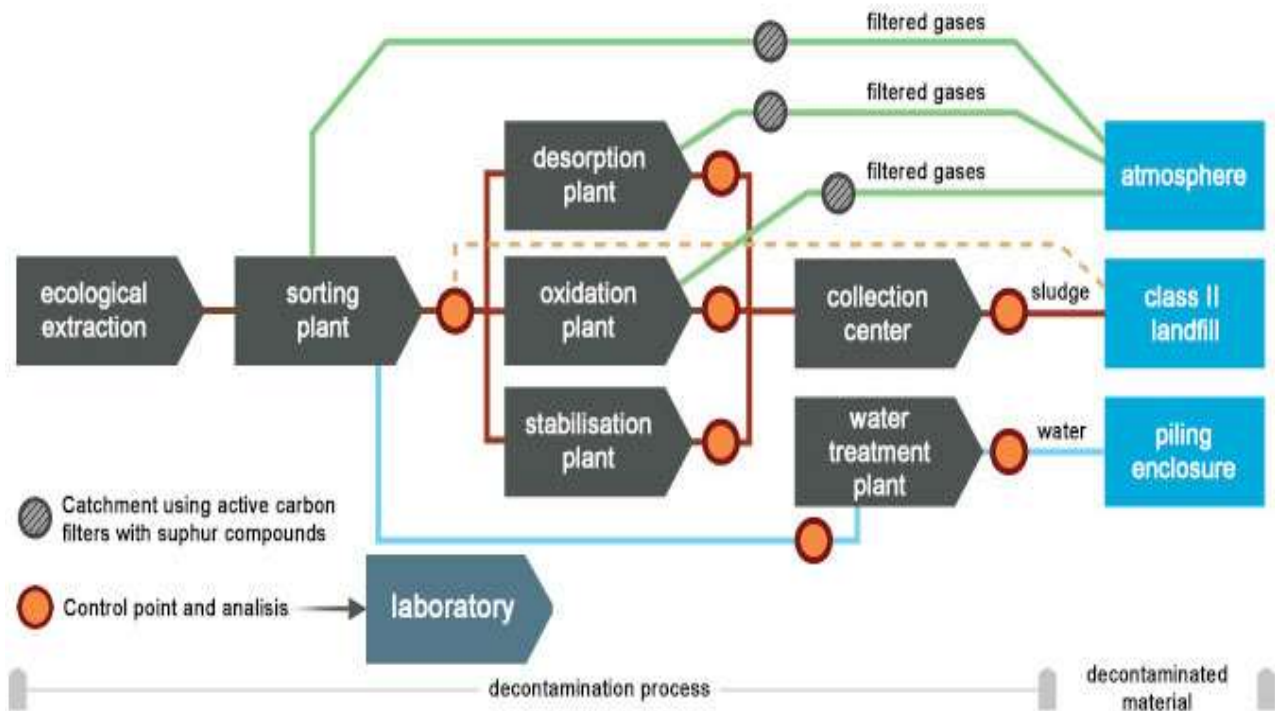
- La **classification de la taille des sols**, en utilisant des tamis et des hydrocyclones, suivie par le **séchage** de toutes les matières extraites, avec des bassins de décantation et des filtres de presse.
- La fraction solide sera classée en fonction de ses concentrations en contaminants, en envoyant des fractions propres directement dans la zone de remplissage, et en traitant spécifiquement ces fractions qui seraient rejetées dans la zone de déversement. Après avoir étudié toutes les possibilités, les traitements choisis (alternatif ou séquentielle) sont les suivants :
 - **La désorption thermique** (vs. les composés organiques) : Le matériau est introduit dans le four de désorption à moins de 350°C afin d'éviter l'évaporation du mercure.

Les gaz issus du four de désorption vont dans un four d'oxydation thermique où ils sont chauffés à nouveau, cette fois à 1100°C. Après cela, la température est refroidie rapidement à moins de 200°C pour éviter la formation de dioxines. Le gaz issu du four d'oxydation thermique passe à travers un filtre en tissu pour recueillir les particules en suspension.

- **L'oxydation** : Si les principaux contaminants des boues déshydratées sont des composés volatils dans des concentrations modérées, ils sont oxydés dans la cuve de mélange par l'addition de réactifs et d'eau. Après le mélange, le matériau passe dans les réservoirs de réaction. Deux heures plus tard, on obtient un composé inerte qui est insoluble dans l'eau et prêt à être transporté sur le site d'enfouissement.
 - **La stabilisation** (vs. les métaux lourds) : Si la boue a de fortes concentrations en mercure et en autres métaux lourds, ils sont traités dans l'unité de stabilisation. En passant par des trémies, la boue est mélangée avec de l'eau, du ciment et des additifs spécifiques pour stabiliser le mercure et éviter sa présence dans le lessivage possible de la boue.
- L'eau est envoyée vers une **station de traitement** (STEP), dont la capacité est d'environ une centaine de litres par seconde.



Le schéma ci-dessous met en évidence l'importance cruciale des contrôles de contamination à la fin de chaque processus, avant d'approuver la continuation de la chaîne de décontamination. Des consignes de sécurité strictes sont également suivies lors de la manipulation des matériaux, pour éviter tout impact sur les personnes ou l'environnement.



Après le traitement, le matériel sera transporté par camion dans une décharge de classe II (type de décharge conçue pour les résidus qui ne sont ni toxiques ni inertes.)

TRAVAUX DE DÉMANTÈLEMENT

- Fermeture du site d'enfouissement.
- Démantèlement du mur de palplanches.
- Démontage des incepteurs d'eau de surface et repositionnement de la décharge vers le réservoir pour que l'eau de pluie s'écoule.
- Élimination des éléments mobiles et mécaniques de la station de traitement.
- Démantèlement de l'installation et des éléments fixes qui s'y trouvent.
- Renforcement avec des gravats contre la paroi du pieu, le long de la zone où l'extraction de matériau a pris place, à côté de la paroi de protection sécante.

MESURES DE SÉCURITÉ

La santé et la sécurité des personnes, de l'eau et des écosystèmes sont les priorités de ce projet, dont l'objectif est de contrer plus d'un siècle de déversement de déchets et de produits chimiques dans le réservoir de Flix.

Par conséquent, les mesures de sécurité comprennent la mise en place de rideaux en plastique flottant et de la double paroi de palplanches comme déjà souligné, ainsi qu'un contrôle de qualité intensif quotidien de l'eau, en amont et en aval, tant à l'extérieur qu'à l'intérieur de la zone.



Points de contrôle quotidiens de la qualité de l'eau

Ces tests, ainsi que l'analyse du matériel de dragage, sont réalisés dans le laboratoire «sur place», ce où sont présents les équipements suivants :

- Chromatographie en phase gazeuse couplée à la spectrométrie de masse.
- Chromatographie ionique avec détection de conductivité.
- Fluorescence atomique.
- Spectrophotométrie d'absorption moléculaire dans le visible et l'ultraviolet.
- Spectroscopie d'émission induite par le plasma.
- Système d'électrodes sélectives.
- Compteur de rayonnement alpha avec des détecteurs de soufre zinc.
- Compteur de rayonnement bêta en utilisant un détecteur proportionnel à l'écoulement de gaz.
- Compteur de rayonnement gamma à l'aide d'iodure de sodium et d'un détecteur de germanium.



L'INFORMATION AU PUBLIC

Un site web a été consacré à informer le public des détails et des nouvelles du projet.



www.decontaminationflix.com

Le coût total est estimé à environ 192 M €, dont 70% est co-financé par l'Union européenne, avec la répartition suivante des principaux éléments:

Station d'épuration	50 M€
Conditionnement de la zone de déversement	38 M€
Palplanches	21 M€
Mur	15 M€
Dragage	12 M€
Autres	56 M€
Total	192 M€

3. LE DÉMANTÈLEMENT RESPECTUEUX DE L'ENVIRONNEMENT D'UNE USINE CHLORE-ALCALI À CATHODES DE MERCURE

AUTEUR : Antonio Caprino. Directeur de Production - Département Électrolyse. SOLVAY IBERICA, MARTORELL.

Le démantèlement d'une usine chlore-alcali à cathodes de mercure est potentiellement l'un des processus les plus susceptibles de provoquer un rejet majeur de mercure dans l'environnement. Cela implique une série d'étapes qui requièrent une planification minutieuse. La quantité et la composition des déchets générés peuvent varier considérablement: gants, scories, équipements de production, conteneurs, décombres...

Voici les étapes à suivre dans le démantèlement d'usine chlore-alcali à cathodes de mercure, avec un accent particulier sur les précautions à prendre pour assurer la santé et la sécurité humaine et pour prévenir la contamination de l'environnement, basées sur des brochures d'Euro Chlor sur le démantèlement et l'expérience de Solvay dans ce domaine.

1. Introduction

Au 20^e siècle, l'électrolyse au mercure était couramment utilisée dans la production de chlore à travers le monde, mais l'utilisation du mercure et l'avènement des nouvelles technologies ont contribué à ce que cette technique devienne aujourd'hui largement obsolète. En effet, aucune usine d'électrolyse utilisant cette technique n'a été construite depuis les années 1960.

Étant donné le défi que doit relever le secteur en ce qui concerne le changement de technologie, Euro Chlor (une organisation qui regroupe les fabricants de chlore plupart des pays européens) a entrepris volontairement de cesser la production de chlore à base de mercure en Europe en 2020.

Dans la région méditerranéenne, aucune usine employant du mercure ne devrait être en service en 2020¹³.

Au niveau mondial, un processus similaire est utilisé : en 2002 il y avait 92 usines à base de mercure, alors qu'en 2011, seules 53 étaient toujours en activité. Le PNUE a conclu un accord en 2013 (Convention de Minamata sur le mercure), en vertu de laquelle les usines chlore-alcali à cathodes de mercure cesseront d'opérer entre 2025 et 2035 dans les pays qui ratifient la convention.

Compte tenu de cette situation, il semble approprié d'établir un document de bonnes pratiques à suivre lors de la mise hors service de ces installations.

2. Le cas de Solvay

Solvay est un des principaux producteurs mondiaux de chlore avec 13 usines de production et plus de 2 millions de tonnes de chlore produites par an. Quatre de ces usines utilisent encore la technologie reposant sur le mercure. Entre 2006 et 2011, il y a eu 3 conversions du Hg vers les cellules de la membrane :

¹³ "Plan régional de la Convention de Barcelone pour la réduction des apports de mercure " PAM/PNUE , 2012.

2007 à Bussi, Italie

2009 à Santo André, Brésil

Deux changements seront achevés en 2013 : Lillo (Belgique), et Tavaux (France).

Sur la base de ces expériences, on donne une explication sur la façon dont le démantèlement d'une usine à cathodes de mercure est géré pendant le processus de changement technologique. Les documents de référence seront cités, avec l'équipe en charge du processus et le détail des opérations à mener au niveau local, le tout basé sur les derniers cas à Rosignano et à Santo André. Enfin, les principaux enseignements tirés de ces processus sont résumés dans une liste de bonnes pratiques à prendre en considération.

2.1 Gestion du processus de démantèlement

2.1.1 Documents de référence

Euro Chlor Env Prot 3, ***Lignes directrices pour le démantèlement des usines chlore-alcali à cathodes de mercure.***

Euro Chlor Env Prot 19, ***Lignes directrices pour la préparation d'un espace de stockage permanent du mercure métallique au-dessus du sol ou dans les mines souterraines.***

Documents locaux, tels que : SHD (Syndicat des Halogènes et Dérivés) France - "**Protocole pour le démantèlement d'une unité d'électrolyse à cathode de mercure**", documents propres à la société (procédures internes, horaires, plans d'action...)

2.1.2 Organisation

Pour entreprendre le processus de démantèlement requis, il a été décidé de mettre sur pied une équipe pour définir comment ces processus devaient être gérés au niveau des différents sites du groupe.

L'équipe était composée d'experts en processus et de spécialistes SSE (Sécurité, Santé et Environnement) qui ont défini le processus et sa portée, et ont créé une base de données techniques sur l'équipement contaminé par le mercure et le traitement recommandé.

L'équipe comprenait également des experts en passation des marchés pour assurer une bonne gestion économique au cours de la période d'investissement.

2.1.3 Les phases du processus d'exploitation

2.1.3.1 Phase 1 : préparation et planification

Une estimation doit être faite sur les déchets contaminés à traiter, y compris la quantité et la concentration de mercure prévues.

De même, il faut décider quels équipements peuvent continuer à fonctionner pendant le processus de mise hors service pour empêcher les travailleurs d'être exposés au mercure et la contamination de l'environnement. Il s'agit normalement d'épuration des gaz et des installations de traitement des eaux usées.

La quantité de matière contaminée à traiter varie entre 1000 et 6000 t par usine (hors bâtiments), une liste non exhaustive est donnée ci-dessous à titre d'exemple :

- Acier au carbone et autres métaux tels que le cuivre et l'aluminium
- Mercure
- Graphite et carbone actif
- Polyester renforcé et non renforcé en PVC, résines de polyester, autres matières plastiques
- Revêtements (ébonite, néoprène et butyl)
- Joints fabriqués à partir de matériaux divers
- Sable et argile
- Équipement électrique
- Béton, briques, moellons
- Autres

Cette liste est utilisée pour définir le traitement de chaque type de déchets, ou s'ils doivent être envoyés à la décharge. Le traitement de chaque type de déchets est décidé en fonction de la description dans la base de données préparée par l'équipe centrale et les dispositions de la législation de chaque pays.

Un point important à garder à l'esprit est que, au début du processus, les récipients métalliques appropriés doivent être mis à disposition pour stocker temporairement le mercure métallique en provenance des électrolyseurs.

Ensuite, un appel d'offres peut être lancé entre les entrepreneurs et un plan détaillé du processus est élaboré. Ce plan doit inclure d'informer les autorités que tous les aspects de déchets ont été envisagés, y compris le traitement, le contrôle environnemental durant le processus de démantèlement et de tout ce qui concerne la protection du personnel impliqué.

Enfin, le nombre de travailleurs requis doit être défini, à la fois les salariés et les travailleurs indépendants, les équipements de protection, la biosurveillance et le contrôle environnemental.

2.1.3.2 Phase 2 : Les opérations

Cette section est divisée en trois étapes.

La première étape, appelée "Santé de base et prescriptions en matière de sécurité" ; elle comprend les opérations suivantes :

- Vidange des installations contenant du Hg métallique et des fluides de procédés.
- Nettoyage minutieux et confinement des différentes cellules contaminées, et, si nécessaire, immersion dans l'eau, pour éviter les émissions de mercure dans l'atmosphère.
- Démontage de l'équipement contaminé (par exemple, anodes, panneaux cellulaires, etc.)

Ce travail doit être effectué par du personnel qualifié, généralement le même que lorsque l'usine était en opération.

Dans **la deuxième étape**, l'équipement contaminé par le mercure est démonté et subit un traitement approprié selon le plan établi. Seul le matériel qui doit rester opérationnel pour des raisons SHE n'est pas démantelé. Ce travail peut être effectué par des sous-traitants s'il n'y a pas assez de personnel permanent.

Enfin, dans **la troisième étape**, le reste du matériel est démonté (par exemple l'équipement de contrôle, les unités de traitement, etc.) Ce travail est fait principalement par des sous-traitants.

3. Photos de l'étude de cas

Voici quelques photos de l'étude de cas qui illustrent les étapes décrites.



Confinement cellulaire (relié à l'unité de traitement de l'air)

Zone de travail connectée à l'unité de traitement des effluents, régulièrement arrosés avec de l'eau



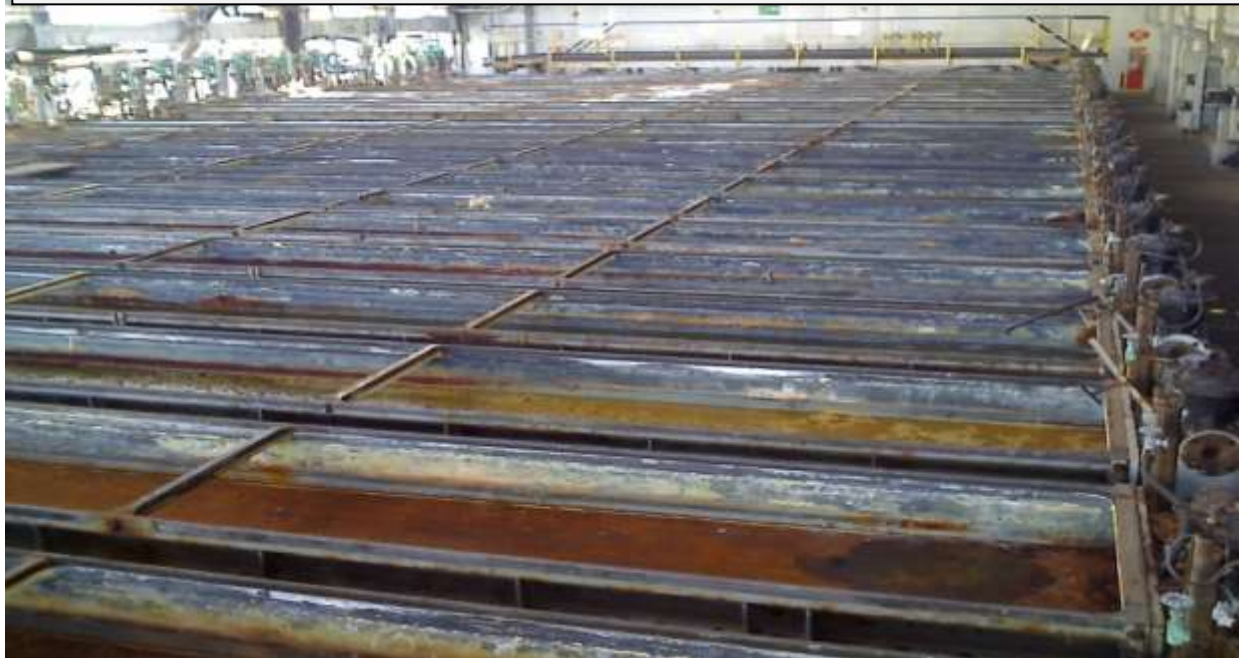
Plancher de la salle de cellule régulièrement arrosé



Première étape des opérations



Fin de la première étape de démontage



Démantèlement final des cellules



4. Les bonnes pratiques apprises

Le démantèlement d'une usine *chlore-alcali à cathodes de mercure* doit être gérée comme un projet spécifique.

- Par une équipe à plein temps.
- Le projet doit être planifié soigneusement en suivant la documentation disponible et selon les spécificités de chaque usine.
- Un certain nombre de choses doivent être définies dans la phase initiale :
 - Comment éteindre la salle des cellules (en une fois ou en plusieurs sections)
 - Quelles cellules devraient rester opérationnelles pour des raisons SHE.
 - Énumération des cellules contaminées et des types de déchets avec le traitement correspondant, qui servira en informant les autorités et dans l'élaboration de demandes de la part des sous-traitants.
- La protection des travailleurs et de l'environnement est un aspect crucial. Avant le début des travaux, l'équipement de protection à utiliser, les cellules qui doivent rester opérationnelles pour garantir une exposition minimale, la surveillance de l'environnement et de l'eau et la biosurveillance doivent être déterminés.
- Le personnel doit être qualifié et expérimenté, en particulier les personnes en charge de la vidange des circuits et du démantèlement des cellules contaminées dans la première étape.

Enfin, pour assurer le succès du processus, les éléments suivants sont essentiels :

- Une équipe enthousiaste d'hommes et de femmes engagés dans le projet, en mesure de proposer des solutions innovantes qui améliorent les procédures actuelles.
- Des indicateurs de progrès pour le contrôle et le suivi du projet.

5- Traitement sécuritaire des déchets issus du démantèlement d'une usine de chlore-alcali

Le tableau ci-dessous montre certaines formes de traitement recommandé pour les déchets contenant du mercure dans l'industrie du chlore-alcali, selon le document de référence MTD.¹⁴

Type de déchets	Caractéristiques	Quantités typiques (g/t Cl ₂)	Teneur en Hg avant traitement (g/kg)	Traitement	Mercure Hg final (mg/kg)
Boues de saumure	Déchets inorganiques	Jusqu'à 20 000, en fonction de la qualité du sel	<0,150	Décharge suivant la stabilisation	
Boues issues du traitement des effluents	Charbon actif	50-400	10-50	Distillation/décharge suivant la stabilisation	Hg récupéré / <10 dans les déchets
Boues de carbone à partir de filtration caustique	Charbon actif	20-50	150-500	Distillation/décharge suivant la stabilisation	Hg récupéré / 20-200 dans les déchets
Filtres d'émission de gaz	Charbon actif	10-20	100-200	Traitement chimique Décharge suivant la stabilisation	Hg récupéré / 20-200 dans les déchets
Boues provenant des réservoirs de stockage, des éviers, etc.		Peut contenir de grandes quantités	Haute teneur en Hg en général	Distillation	Hg récupéré
Revêtement en caoutchouc	Variable		Variable	Bain acide, cryogénique et/ou incinération de lavage	300
Matériaux recouverts de métal	Contamination de surface		En général, <0,1%	Chaleur, coupe et lavage ou cryogénique	
Parties du bâtiment en acier et en fer		Quantités variables	Inhomogène En général, <0,1%	Bain acide/vendu en tant que déchet	<5-10
Déchets de construction en béton et autres		Quantités variables	Inhomogène / En général, <0,1%	Enfouissement des déchets dangereux ou d'autres déchets en fonction du contenu	>10 /<10

¹⁴ Commission européenne (2001) : La prévention intégrée de la pollution (IPPC) - Document de référence sur les meilleures techniques disponibles dans l'industrie de la fabrication du chlore-alcali.
http://ec.europa.eu/comm/environment/ippc/brefs/cak_bref_1201.pdf.

Le tableau ci-dessous montre les déchets typiques générés suite à la mise hors service d'une usine de chlore-alcali et leurs traitements possibles pour la récupération du mercure ¹⁵

Contamination de matériaux typique			Traitement possible			
Matériaux	Pourcentage typique de Hg w/w	État physique	Traitement physique/mécanique	Lavage à l'eau	Lavage chimique	Autoclavage
Les boues provenant des réservoirs de stockage et des puits	10 - 30	Solide humide				
Boues de bassins de décantation, drains, etc.	2 - 80	Solide humide				
Charbon sulfuré ou iodé provenant de la purification de l'hydrogène	10 – 20	Solide sec				
Carbone provenant de filtres de soude	Plus de 40	Solide humide				
Graphite de décomposeurs	2	Solide poreux				
Caoutchouc/emballage	Variable	Variable				
Brique/béton	0,01 – 0,1	Solide sec				
Composants cellulaires de Hg (anodes, parois latérales, tuyaux...)	Variable	Contamination inhomogène				
Acier (cellules, décomposeurs, ferraille, condenseurs H ₂ , pompes, tuyaux...)	0,001 – 1	Solide avec contamination de surface				
Matériel plastique	<0,1	Solide avec contamination de surface				
Conducteurs en cuivre	0,04	Solide avec contamination de surface				(Pour feuilles souples)
Joint de cellule (couches de béton)	0,01					
Asphalte	1 - 20	Contamination inhomogène				
Béton et sous-sol	Variable	Contamination inhomogène				
Bois	Variable	Contamination				
Sol	Variable	Contamination inhomogène				
Isolation thermique	0,03	Contamination	Aucun traitement avant déversement			
Déchets d'autoclavage	< 0,1 – 0,1	Solide sec poreux				
Sols en bois	0,05 – 0,08	Contamination inhomogène				

¹⁵ Démantèlement d'usines de **chlore-alcali à cathodes de mercure** 5e édition. Septembre 2009, Euro Chlor

4. STABILISATION DES SOLS CONTAMINÉS AUX MÉTAUX LOURDS AVEC DE L'OXYDE DE MAGNÉSIUM FAIBLEMENT CONCENTRÉ

Auteur : José Maria Chimenos. University of Barcelona (UB)

Le traitement de stabilisation avec un produit chimique pH-tampon est une option à considérer lorsque la meilleure solution envisagée consiste à déplacer un sol contaminé par des métaux lourds vers un site d'enfouissement technique approprié ou une cellule de sécurité. Ce processus de stabilisation chimique minimise la solubilité des métaux lourds.

De la chaux - un alcali fort -, ou un mélange de ciment et de chaux, sont l'agent tampon habituellement utilisé pour de nombreux types de déchets, mais avec des valeurs de pH élevées obtenues, les lixiviats recueillis dans la décharge peuvent contenir des concentrations élevées de métaux lourds, en raison la redissolution des hydroxydes métalliques formés précédemment.

Les hydroxydes de métaux lourds les plus courants atteignent leur solubilité minimale à un pH compris entre 8 et 10. Dans la stabilisation chimique des sols pollués par des métaux lourds, il doit être utilisé avec un produit alcalin à équilibre de solubilité à cet intervalle de pH, et qui a également un prix compétitif par rapport à la chaux.

L'hydroxyde de magnésium, $Mg(OH)_2$ peut être le candidat le plus approprié, car il a un impact minimal sur l'environnement, il est de faible solubilité et son équilibre pH au contact de l'eau est près de 9,5. Cependant, l'hydroxyde de magnésium naturel (Brucite) n'est guère réactif, et l'hydroxyde sur le marché coûte dix fois plus cher que l'oxyde de calcium ou l'hydroxyde. L'agent le plus abordable est l'oxyde de magnésium faiblement concentré (MgO), qui peut être utilisé en tant qu'agent stabilisant et qui est obtenu à partir de la calcination de la magnésite minérale.

Si du mercure est présent dans le sol, la possibilité de formation de méthylmercure, ou sa complexation avec la matière organique, comme l'acide humique, doit être examinée attentivement. Dans ce cas, l'agent de stabilisation ne serait pas efficace et l'utilisation d'un agent tampon ne serait pas conseillée.

Voici ci-dessous la description de quelques exemples de stabilisation des sols contaminés par des métaux lourds à l'aide de MgO faiblement concentré :

- 1- En 1998, Inabonos S.A. (une société du Groupe Roullier) a entrepris le nettoyage et la décontamination d'une parcelle de 74 408 m² dans un ancien dépôt de Lodosa (Navarre, Espagne), en déplaçant le sol contaminé vers une cellule de sécurité en vue de construire un nouveau lotissement. Le processus qui provoquait la contamination était la production d'acide sulfurique à partir de la pyrite (sulfure de fer), un minerai à haute teneur en métaux lourds. Les déchets générés pendant le processus contenaient des oxydes de fer et des métaux lourds tels que le plomb, le zinc, l'arsenic, le cuivre, le mercure, le cobalt, le cadmium, le chrome, le nickel, l'étain, le sélénium, le tellure et l'antimoine et se trouvaient à une profondeur de 2,5 mètres. La concentration de mercure a atteint un pic de 1,7 g / kg dans le premier demi-mètre de profondeur. 120 mille m³ de sols contaminés ont été extraits du site, transportés vers une cellule de sécurité et stabilisés. La stabilisation est un processus graduel, qui alterne des couches de terre, d'environ 0,5 m d'épaisseur, et des couches d'hydrate - obtenues à partir de la calcination de magnésite naturelle fabriquée et commercialisée par la société Magnesitas Navarras S.A.. Cette couche a agi comme un lit filtrant pour les percolats à partir des couches supérieures. Le pourcentage de stabilisateur ajouté était d'environ 5 à 6 % en poids de la terre contaminée déversé dans la cellule de sécurité. Après le

déversement et la stabilisation, la cellule de sécurité a été fermée. Ainsi, les lixiviats prélevés dans les creux de la cellule de sécurité ont pu être déversés dans des cours d'eau naturels sans subir de traitement préalable, à l'exception des effluents à forte teneur en sulfate.

- 2- Dans une ville côtière à proximité de Barcelone, la stabilisation ex situ de 12,5 hectares contenant des cendres de pyrite calcinée avec des minéraux de pyrite, avec une forte concentration de soufre d'une ancienne usine d'engrais minéraux, a été réalisée en utilisant 10% d'oxyde de magnésium faiblement concentré. L'objectif final de ce traitement était de déplacer le sol stabilisé dans une décharge de contrôle de classe II.
- 3- Dans une ville côtière espagnole, une étude pré-pilote de stabilisation in situ des sols contaminés par le déversement incontrôlé d'une ancienne usine d'engrais a été entreprise avec de l'oxyde de magnésium. La zone traitée couvrait 200 m² et faisait 2 m de profondeur. Les agents stabilisants ont été ajoutés par injection et le sol contaminé homogénéisé à l'aide d'un motoculteur. Les résultats obtenus montrent que les lixiviats des échantillons stabilisés avec de l'oxyde de magnésium faiblement concentré ont un pH compris entre 9,5 et 10,5, ce qui correspond à l'intervalle optimal pour réduire au minimum la solubilité des métaux lourds.